

RAMON BOLSONI

**SÍNTESE QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$
NANOESTRUTURADA**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do título de Mestre em Física,
Programa de Pós-Graduação em Física,
Departamento de Física, Universidade Federal
de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. Valderes Drago

Florianópolis

2006

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Valderes Drago pela orientação, compreensão e paciência.

Aos professores Enio Lima Jr, Marcelo H. R. Tragtenberg e Carlos Eduardo Maduro de Campos por participarem da banca de defesa.

Aos meus pais e irmãos por todo apoio.

Agradeço a minha esposa e filho pelo incentivo e carinho.

E meus sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Símbolos.....	05
Resumo.....	07
Abstract.....	08
1- INTRODUÇÃO.....	9
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 - O Sistema Fe-Ni.....	11
2.1.1 - Diagrama de Fases.....	12
2.2 - Materiais Nanoestruturados.....	21
2.2.1 - Influência da Estrutura nas Propriedades de Difusão dos Materiais Nanoestruturados.....	23
2.2.2 - Partículas Metálicas Nanoestruturadas de FeNi.....	24
2.2.3 - Nucleação e Crescimento.....	28
2.2.4 - Aglomerados.....	33
2.3 - Redução Química Auto Catalítica.....	34
3- MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	40
3.1 - Produção da liga Fe ₅₀ Ni ₅₀	40
3.2 - Tratamento térmico.....	41
3.3 - Calorimetria de Escaneamento Diferencial (DSC).....	42
3.4 - Difração de raios-X (DRX).....	43
3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
3.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	45
3.8 - Análise via Micro-Sonda Eletrônica por Energia Dispersiva (EDS).....	45
3.8 - Espectroscopia Mössbauer (EM).....	46
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 - Análise por DSC.....	51
4.2 - Análise das Micrografias Obtidas por Microscopia Eletrônica.....	52
4.3 - Análise por EDS.....	56
4.4 - Análise dos Difractogramas de raios-X.....	57
4.5 - Análise dos Espectros Mössbauer.....	59

5- CONCLUSÕES.....	66
BIBLIOGRAFIA.....	67
APÊNDICE A.....	71
APÊNDICE B.....	79

LISTA DE SÍMBOLOS

α → Fase ferrítica

AGW → Padrão americano de espessura de fios

Å → Angstrom

B → Largura em radianos do pico do difratograma de raios-X a meia altura

bcc → Fase cúbica de corpo centrado

B_{hf} → Valor mais provável do campo hiperfino

$\langle B_{hf} \rangle$ → Valor médio do campo hiperfino

γ → Fase austenítica

γ_1 → Fase austenítica paramagnética

γ_2 → Fase austenítica ferromagnética

γ' → FeNi₃

γ'' → FeNi

γ_{HS} → Fase cúbica de face centrada com alto momento magnético

γ_{LS} → Fase cúbica de face centrada com baixo momento magnético

°C → grau Celsius

cm → centímetros

DRX → Difração de raios-X

DSC → Calorimetria de escaneamento diferencial

ΔG → Energia livre de Gibbs

E^0 → Potencial de redução na escala do hidrogênio

EDS → Análise via micro-sonda eletrônica por energia dispersiva

EM → Espectroscopia Mössbauer

fcc → Fase cúbica de face centrada

IS → Valor mais provável do deslocamento isomérico

$\langle IS \rangle$ → Valor médio do deslocamento isomérico

K → Kelvin

$K_{\alpha 1}$ → Radiação de Cobre com comprimento de onda 1,54060 Å

L → Diâmetro da partícula

LM → Baixo momento magnético

LS → Baixo spin

MEV → Microscopia eletrônica de varredura

MET → Microscopia eletrônica de transmissão

nm → nanômetro

mCi → miliCurie

mm/s → Milímetros por segundo

mRy → miliRydberg

pH → Potencial de hidrogênio

θ → Semi-ângulo de localização do pico de difração de raios-X

QS → Desdobramento quadrupolar

T_c → Temperatura de Curie

T → Tesla

λ → Comprimento de onda

λ_1 → Comprimento de onda da radiação K _{α 1} do Cobre

% at. → Percentagem atômica

RESUMO

A liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ com elevado grau de pureza foi sintetizada por redução auto catalítica ultra rápida dos correspondentes íons metálicos de transição em uma solução aquosa. A razão das concentrações dos metais na solução é preservada na liga precipitada na forma de um pó metálico. Assim, não foi observada a segregação de Ni ou Fe. Essa liga foi caracterizada como a fase taenita desordenada química e estruturalmente com tamanho médio de cristalitos em torno de 15 nm. Um tratamento térmico nesta liga a 673 K/2h produziu uma relaxação estrutural com um significativo estreitamento das linhas do DRX, nas linhas do EM acompanhado por um fluxo exotérmico no sinal de DSC. Observamos também um aumento no tamanho médio dos cristalitos para 30 nm enquanto o tamanho médio da partícula, em torno de 180 nm, permaneceu o mesmo depois do tratamento.

ABSTRACT

A high purity Fe₅₀Ni₅₀ nanometric alloy was synthesized by ultra rapid autocatalytic chemical reduction of the corresponding transition metal ions in aqueous solution. The ratio of metal concentration in solution is preserved in the precipitated powder alloy and no metal segregation has been detected. The alloy was characterized as a chemically and structurally disordered taenita phase with a mean crystallite size of about 15 nm. A thermal treatment of 673 K for 2h produced a structural relaxation with a significant shrinkage in the XRD and Mössbauer lines and a exothermic flow in the DSC signal; the mean crystallite size increases to 30 nm while the mean particle size remains the same at ~ 180 nm.

1- INTRODUÇÃO

Os materiais nanoestruturados são materiais microestruturalmente heterogêneos, formados por duas regiões distintas: a primeira região consiste de blocos de cristalitos da ordem de alguns nanômetros onde existe uma tendência de se preservar a estrutura do material “*bulk*”; a segunda, formada entre os blocos vizinhos, é chamada de região interfacial ou de fronteira. Essa é uma região metaestável que apresenta uma alta concentração de defeitos. [1,2]

Em sua escala nanométrica, essa estrutura heterogênea é a responsável por diversas propriedades físicas observadas nestes materiais, criando uma relação direta entre o método de preparação da amostra e as propriedades por ela apresentadas. [3-6].

As ligas do sistema Fe-Ni são usadas industrialmente por terem elevada magnetização de saturação, baixa coercividade e boas propriedades contra a corrosão. Este sistema também apresenta muitos efeitos interessantes como o invar, elinvar e permalloy [7,8], tornando-o de grande importância do ponto de vista científico e tecnológico. Para compreender estas diferentes propriedades, vários métodos de produção da liga $\text{Fe}_1\text{Ni}_{1-x}$ em escala nanométrica vêm sendo utilizados, tais como mecano-síntese [9-13], evaporação de metais [14], decomposição de sais orgânicos [15], eletrodeposição [16-18] entre outros [19,20].

Recentemente, as propriedades físicas apresentadas por amostras preparadas por métodos químicos vêm sendo bastante estudadas [21,22]. Um destes métodos de produção de amostras nanométricas é a redução química em solução. A redução química já é amplamente utilizada para o recobrimento de superfícies e produção de ligas e óxidos de ferro na forma de partículas [23]. Esse método consiste basicamente da redução de cátions metálicos por um agente redutor em uma solução aquosa ou não aquosa. Outras substâncias, como estabilizadores, complexantes, surfactantes e outros, também podem ser utilizados para um melhor controle do processo, já que a reação de redução é extremamente dependente do pH e da temperatura da solução.

As ligas de FeNi são encontradas em todas as composições, mas algumas são particularmente interessantes, como a liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ encontrada em amostras meteoríticas que se apresenta em um estado quimicamente ordenado. Os meteoritos fornecem

informações importantes sobre o sistema FeNi, pois neles as taxas de resfriamento são da ordem de milhões e até bilhões de anos, o que permite explorar as fases metaestáveis e de equilíbrio a baixas temperaturas. Esta fase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada consiste de camadas alternadas de Fe e Ni em uma rede fcc conhecida como tetrataenita. A reprodução desta liga em laboratório se mostra bastante complexa devido às baixas taxas de difusão que ela apresenta para temperaturas inferiores a 400 °C [24].

Neste trabalho, com o objetivo de reproduzir os estudos em amostras meteoríticas, sintetizamos a liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, na forma de partículas nanoestruturadas com alta pureza. O procedimento utilizado para a produção de nossas amostras foi a redução química dos sais $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em solução aquosa, utilizando o hidrato de hidrazina como agente redutor em uma solução com pH 13 e temperatura de 80°C. Uma precipitação ultra rápida “catastrófica” produz um pó nanométrico identificado como a liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ cuja estequiometria é a mesma da razão entre as concentrações dos íons metálicos na solução. A liga formada foi, então, caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Mössbauer (EM).

No capítulo 2 deste trabalho, é apresentada uma breve revisão sobre o sistema Fe-Ni e seu diagrama de fases, sobre a nucleação e crescimento de partículas e sobre a técnica de precipitação por redução química. No capítulo 3, apresenta-se inicialmente o procedimento para obtenção da nossa amostra e as técnicas de caracterização da mesma. No capítulo 4, apresenta-se e discutem-se os resultados obtidos, por fim, no capítulo 5, são relatadas as conclusões sobre este trabalho.

Nos apêndices A e B apresentam-se as cópias de dois artigos publicados na literatura internacional resultantes deste trabalho.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- O SISTEMA Fe-Ni

O sistema Fe-Ni é, sem dúvida, até hoje um dos mais estudados sistemas de ligas binárias de metais de transição. Mesmo assim, diversas questões ainda não possuem respostas conclusivas e muitos trabalhos são freqüentemente publicados desde que Charles Edouard Guillaume apresentou seus dados experimentais, mostrando que as ligas de ferro e níquel na fase fcc com uma composição de 35% *at.* Ni e 65% *at.* Fe exibiam um coeficiente de expansão térmica igual a zero e invariante numa faixa de temperatura significativa em torno da temperatura ambiente [25]. Essa descoberta rapidamente encontrou aplicação na construção de instrumentos mecânicos de precisão bem calibrados, como os sismógrafos entre outros.

As ligas que possuem esta composição e propriedade ficaram conhecidas como ligas invar. Guillaume foi também responsável pelo desenvolvimento dos materiais invar, caracterizados por sofrerem mudanças muito pequenas na sua elasticidade quando aquecidos. Em 1920, Guillaume foi agraciado com o prêmio Nobel de física pelos seus trabalhos com as ligas do sistema Fe-Ni.

Hoje, sabe-se que as ligas com esta composição apresentam, além de uma invariância no coeficiente de expansão térmica, outras anomalias em suas propriedades físicas como parâmetro de rede, resistividade elétrica, magnetização, etc. Entretanto, estas anomalias deixaram de ser características da liga Fe₆₅Ni₃₅ sendo também observadas em ligas com uma faixa de composição variando de 30% - 50% de níquel, bem como em outros sistemas, como o Fe-Pt. O que leva o sistema a se comportar desta maneira ainda não foi bem compreendido e vários são os modelos aplicados atualmente para a interpretação destas anomalias, geralmente relacionando-as com uma instabilidade de fases. O único fator bem esclarecido e aceito é que estas propriedades físicas anômalas apresentadas pelas ligas na composição invar têm uma conexão direta com o magnetismo da fase γ -fcc do ferro [26]. Recentemente Enio Lima Jr. e Valderes Drago [27] propuseram

um modelo baseado em uma distribuição binomial para simular a desordem química no sistema FeNi que incorpora uma dependência crítica da transição high spin/low spin para o átomo central de ferro comandada pelos átomos localizados na sua vizinhança. Isso permitiu aos autores calcular as fases de equilíbrio, simular o espectro Mössbauer e a curva de magnetização em todas as concentrações. O espectro Mössbauer simulado se assemelha bastante ao espectro medido, com exceção do colapso do momento magnético que não fica tão evidente como observado na literatura. O modelo prediz que o fenômeno invar está relacionado com um máximo na concentração da fase γ_1 - fcc low spin.

2.1.1-DIAGRAMA DE FASES

Até duas décadas atrás, o diagrama de fases para o sistema Fe-Ni era o resultado de pesquisas realizadas somente em amostras do tipo “*bulk*” e meteoríticas. Este diagrama é bastante complexo e vários grupos de pesquisa estão trabalhando e elaborando diferentes versões baseadas em trabalhos teóricos e experimentais.

Na região de temperaturas inferiores a 400 °C, o diagrama de fases ainda é motivo de muitos estudos, pois existe uma grande dificuldade na obtenção de dados experimentais em materiais do tipo “*bulk*” a baixas temperaturas, já que as taxas de difusão nestes materiais são extremamente lentas. Quando o resfriamento ocorre, o coeficiente de difusão do Ni, por exemplo, diminui de $1,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 600 °C para $1 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 500 °C. Em uma temperatura de 300 °C, o tempo necessário para que ocorra um salto atômico é da ordem de 10^4 anos [24].

Para se estudar as transformações de fase, que podem ser responsáveis pelo surgimento das propriedades anômalas observadas no sistema Fe-Ni, é necessário investigar materiais de composição similares preparados por métodos não convencionais que aumentem as taxas de difusão do material, e que levem o sistema para o equilíbrio em tempos mais curtos, tais como ligas FeNi na forma de partículas ultrafinas, ligas irradiadas com elétrons e nêutrons ou amostras meteoríticas que contenham as ligas FeNi, lentamente resfriadas (milhões de anos) após a solidificação em algum asteróide [24]. O

estudo destas ligas tem acrescentado novas informações ao diagrama de fases, principalmente na região de baixas temperaturas.

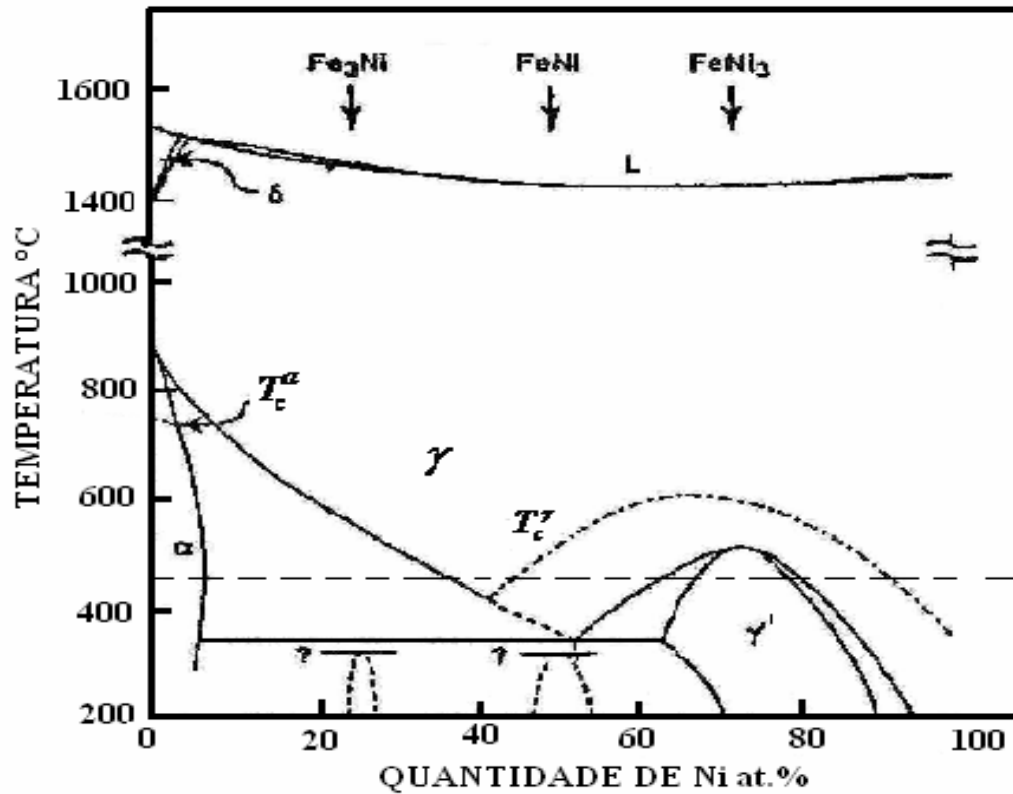


Figura 2.1 - Diagrama proposto por Kubaschewski em 1982 [28].

No diagrama apresentado na figura 2.1, observam-se três regiões bem distintas na faixa de temperatura em torno dos 450 °C : uma região rica em ferro (0 – 10% at. Ni), que se apresenta na fase α -bcc sendo ferromagnética; uma região rica em níquel, que se apresenta na fase γ -fcc também ferromagnética, cuja magnetização obedece à curva de Slater-Pauling; e uma terceira região (10 – 30% at. Ni), onde ambas as fases ($\alpha + \gamma$) estão presentes.

Entretanto, esta visão inicial não revela toda a complexidade deste sistema. Também devem ser incluídas uma fase fcc de baixo momento (γ_{LS}) associada com a região invar em torno de 35% at. Ni e mais três fases quimicamente ordenadas que estão restritas às composições em 75% at. Ni (FeNi_3), 50% at. Ni (FeNi) e 25% at. Ni (Fe_3Ni).

A liga FeNi₃ foi inicialmente estudada utilizando-se a técnica de difração de raios-X, apresentando uma superestrutura L1₂ [29]. Esta liga possui uma temperatura de transição de ordem-desordem igual a 780 K e temperatura de Curie (T_c) igual a 850 K para a fase quimicamente desordenada e 940 K para a fase quimicamente ordenada [30].

A liga FeNi quimicamente ordenada não pode ser obtida por um simples tratamento térmico da liga desordenada devido à sua baixa temperatura de transição de ordenamento crítico de apenas 593 K [31], abaixo da qual a taxa de difusão na liga é extremamente lenta. Esta liga apresenta uma temperatura de Curie (T_c) de 785 K para a fase quimicamente desordenada e 840 K para a fase quimicamente ordenada. A partir da análise de amostras meteoríticas, a liga FeNi quimicamente ordenada possui uma superestrutura L1₀ (fig. 2.2) que consiste de camadas alternadas de Fe e Ni em uma rede fcc conhecida como tetrataenita. Esta liga pode ser identificada por espectroscopia Mössbauer (fig. 2.3), já que possui um sexteto assimétrico bastante característico, cuja origem é um desdobramento quadrupolar provocado por uma pequena distorção tetragonal ($c/a = 1,0036$) da estrutura fcc [32]. As fases presentes são associadas a uma fase γ ferromagnética ordenada Fe₅₀Ni₅₀ (tetrataenita), uma fase γ ferromagnética desordenada e uma fase γ não magnética (linha central) pronunciada. Os parâmetros hiperfinos das fases presentes no espectro Mössbauer do meteorito Santa Catharina são mostradas na tabela 1.

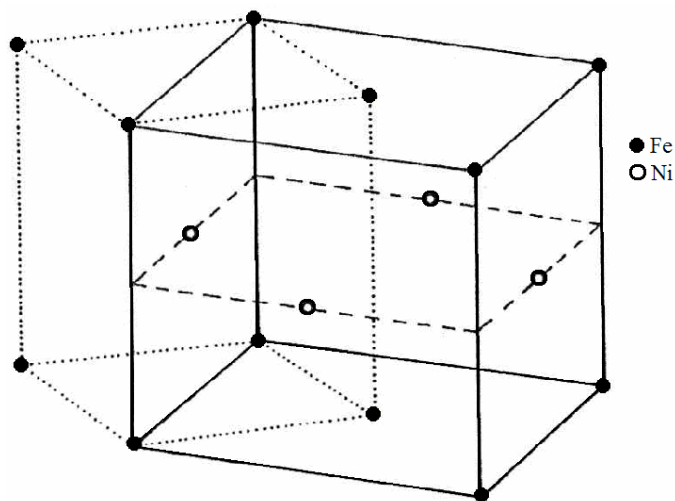


Figura 2.2 - Célula unitária da superestrutura do FeNi (L1₀). As linhas cheias indicam a rede cúbica de face centrada fcc da liga desordenada e a linha pontilhada indica a rede tetragonal da liga ordenada [32].

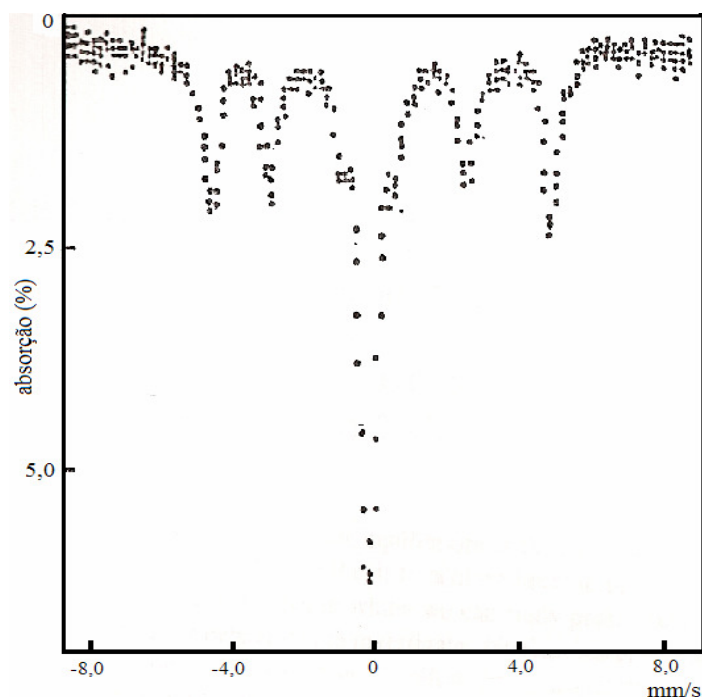


Figura 2.3 – Espectro Mössbauer a temperatura ambiente do meteorito Santa Catharina. O sexteto corresponde à fase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada e o singlete a fase γ_{LS} [32].

TABELA 1 - Parâmetros Mössbauer do meteorito Santa Catharina [32].

Sítio cristalino	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WID (mm/s)	BHF (Tesla)	Área (%)
Fase ordenada	-0,06*	0,18	0,43	29,0	50,23
Fase desordenada	-0,03*	-	0,71	30,5	12,03
Linha central	-0,19*	-	0,52	-	37,73

* IS em relação à fonte (matriz de Rh).

A identificação desta fase com a técnica de difração de raios-X é difícil, pois durante o processo de formação da liga FeNi ocorre uma transferência de elétrons do Ni para o Fe, fazendo com que seus átomos tenham uma distribuição eletrônica e raios elementares muito semelhantes, produzindo uma forte desordem química. Como os átomos de Fe e Ni apresentam densidades eletrônicas semelhantes, a desordem química não

tenciona muito a rede, o que faz com que os parâmetros da difração de raios-X para as ligas FeNi ordenada e desordenada sejam muito próximos, com uma diferença de 0,001 Å.

Com base em estudos de amostra meteoríticas, Knudsen *et al* [31] mostram que para a fase FeNi, também conhecida como tetrataenita, quanto maior o ordenamento de longo alcance, menor será o campo hiperfino obtido por espectroscopia Mössbauer. Por sua vez, os cálculos pelo método de Monte Carlo [30] mostram que a curva de variação do momento magnético por átomo (μ) em função da temperatura se modifica conforme o estado de ordenamento químico da liga, e que as ligas quimicamente ordenadas possuem temperaturas de Curie (T_c) mais altas do que as quimicamente desordenadas.

Nas ligas FeNi e FeNi₃, o grau de ordenamento químico interfere nas suas propriedades magnéticas, alterando seu momento de saturação, temperatura de Curie e grau de ordem magnética. Isso acontece porque no sistema Fe-Ni, a energia de interação magnética é comparável à energia de ligação química durante uma transformação do estado ordenado para o estado desordenado. Porém, dados experimentais e cálculos teóricos também mostram que a interação magnética interfere de forma significativa nas propriedades químicas do cristal, influenciando na sua temperatura de ordenamento químico, nos parâmetros de ordem química de curto e longo alcance, etc., tornando esse processo de perturbação mútua bastante complexo.

A fase Fe₃Ni ainda não foi encontrada experimentalmente e cálculos teóricos indicam que nesta composição é energeticamente mais favorável acontecer uma segregação de fases do que o ordenamento químico.

A figura 2.4 apresenta uma das mais recentes propostas de diagrama de fases, atualizando novos dados teóricos e experimentais para o sistema Fe-Ni. Este diagrama incorpora em torno de 400 °C uma reação monotectóide $\gamma_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$ (γ_1 é uma fase fcc austenítica paramagnética, α é uma fase bcc ferrítica e γ_2 é uma fase fcc austenítica ferromagnética), em torno de 345 °C uma reação eutectóide $\gamma_2 \rightarrow \alpha + \gamma'$ (onde γ' corresponde à liga FeNi₃), e uma região de imiscibilidade ($\gamma_1 + \gamma_2$) localizada entre 10-51 % at. Ni a 200 °C, que está associada com uma região spinodal em baixas temperaturas.

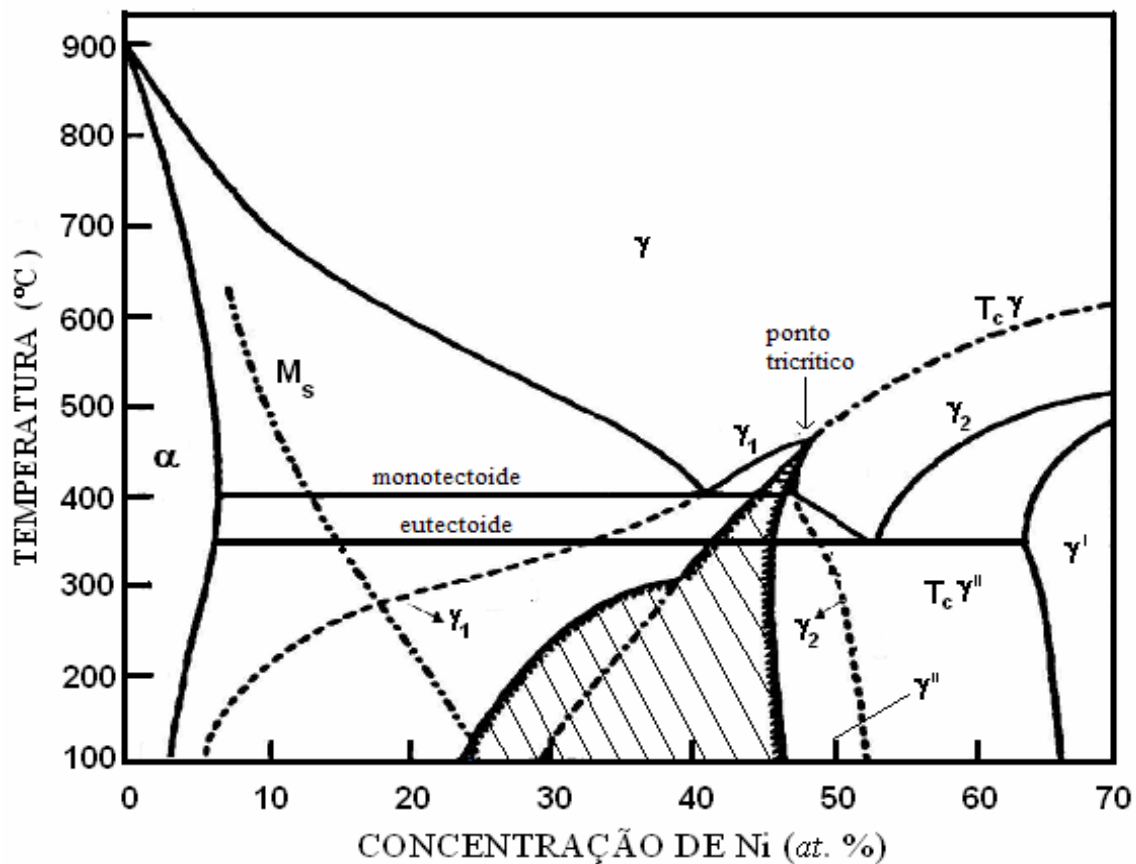
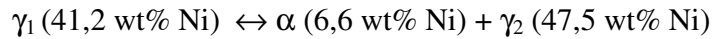


Figura 2.4 - Diagrama proposto por C.W. Yang, D.B. Williams e J.I. Goldstein em 1996 [33].

A região spinodal é aquela onde é possível ocorrer flutuações instáveis na composição a partir de um valor médio, sendo esta decomposição governada somente por processos de difusão. Esta região spinodal ($\gamma_1 + \gamma_2$) está localizada entre 28-46% *at.* Ni a 200 °C, conforme observado pelas linhas pontilhadas que representam o contorno metaestável no diagrama. Para baixas temperaturas, a fase α está em equilíbrio com a fase γ' (Fe₅₀Ni₅₀ ordenada).

Para as fases de alta temperatura, ou seja, acima de 400 °C, todos os dados existentes foram bastante discutidos e praticamente nenhuma mudança é apresentada além da introdução de um ponto tricrítico à temperatura de 465 °C e 48,8% *at.* Ni associado com a região de imiscibilidade, resultado da formação de uma reação monotectóide a 389 °C apresentada abaixo:



Este ponto tricrítico é baseado numa rápida variação na temperatura de Curie (T_c) com a variação da quantidade de Ni e também é resultado da contribuição magnética para a energia livre de Gibbs da fase γ -fcc. Abaixo deste ponto, a fase γ -fcc se desdobra em uma fase paramagnética γ_1 pobre em Ni e uma fase γ_2 ferromagnética rica em Ni.

Na região de baixas temperaturas, o contorno das fases $(\alpha + \gamma_2)/\gamma_2$ abaixo da reação monotectóide é construído usando os dados experimentais de Zhang *et al* [34]. A região de imiscibilidade $(\gamma_1 + \gamma_2)$ continua a ocorrer como indicado pelas linhas pontilhadas e o contorno spinodal está indicado pelas linhas achuradas.

Observa-se, assim, por este diagrama, que existe uma zona estequiométrica em baixas temperaturas, onde ocorre uma mistura de fases bcc e fcc. O processo de transformação de fases para baixas temperaturas nas ligas FeNi é governado cineticamente e o equilíbrio de fases é fortemente afetado pela seqüência dessa transformação. A composição do contorno das fases não será a mesma a baixas temperaturas na decomposição da liga martensítica e na decomposição de uma liga austenítica [33].

O diagrama de fases apresentado na figura 2.4 é válido para o equilíbrio de fases formado pela nucleação da fase alfa em uma matriz de fase gama, como nos meteoritos. O diagrama de fases formado por decomposição martensítica segue outros contornos que são extensões dos contornos a altas temperaturas $(\alpha + \gamma)/\gamma$ [33].

Nos últimos anos, a região de baixas temperaturas para o diagrama de fases do sistema Fe-Ni vem sendo amplamente estudada, principalmente na faixa de composição entre 50 – 100% *at.* Fe e em temperaturas abaixo de 450 °C, sendo a região de imiscibilidade observada algumas vezes. Trabalhando com decomposição térmica a 300°C de oxalatos de Fe e Ni misturados na composição de 60% ferro e 40% níquel, H. Rechemberg e H. Franco [15] observaram que o espectro Mössbauer (fig. 2.5) inicialmente formado por um dubleto (oxalatos) evolui para uma linha central γ_1 associado à formação da liga. Posteriormente, com o aumento do tempo de decomposição, observa-se a formação de um sexteto de linhas muito largas característico de uma liga FeNi na fase γ -fcc desordenada. Conforme o tempo avança, a decomposição dos oxalatos se completa,

pois não se verifica mais a presença do dubleto e, sim, uma linha central γ_1 e um sexteto largo associado a uma sobreposição da fase α com a fase γ_2 característicos de uma liga FeNi, evidenciando experimentalmente a região de imiscibilidade das duas fases γ como esperado pelo diagrama de Goldstein.

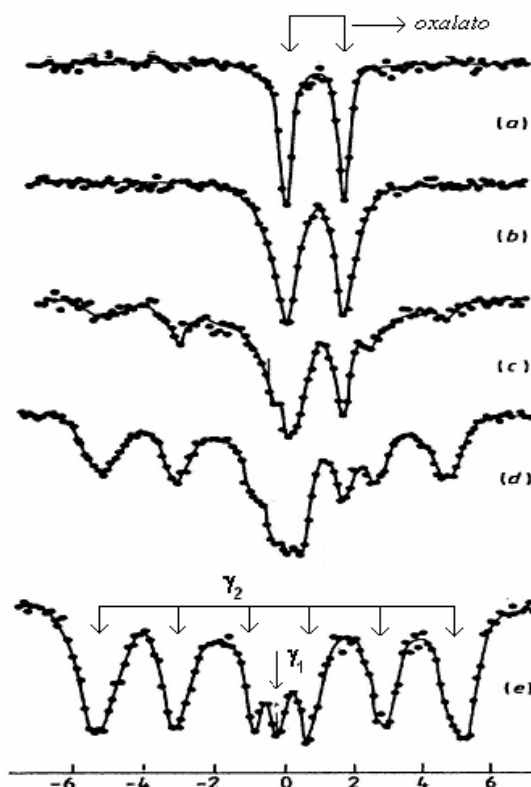


Figura 2.5 – Espectros Mössbauer da amostra $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ (a) original, (b) após 2 min/300°C, (c) 8 min/300°C, (d) após 15 min/300 °C e (e) após 30 min/300 °C [modificado de 15].

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica que envolve a emissão e absorção ressonante de raios gama pelos núcleos de diversos elementos químicos, permitindo um estudo estrutural, químico e magnético da matéria condensada. Um dos parâmetros obtidos a partir desta técnica é o campo hiperfino que está associado com os momentos magnéticos dos átomos envolvidos na ressonância. Diversos estudos com esta técnica foram realizados com meteoritos permitindo alcançar importantes conclusões sobre algumas propriedades apresentadas pelo sistema Fe-Ni e também sobre a coexistência das fases γ .

As amostras meteoríticas apresentam uma única e complexa microestrutura devido aos milhões e até bilhões de anos necessários para o seu resfriamento. Estes tempos tornaram possível a difusão do níquel no ferro em temperaturas inferiores a 400 °C fazendo com que sua microestrutura seja dominada por uma serie de transformações complexas [31,32]. A partir dos dados de espectroscopia Mössbauer de diferentes autores que trabalharam com a liga FeNi na forma de partículas ultrafinas e “*bulk*”, foi estabelecida uma correlação entre o campo hiperfino destas amostras e a sua composição (fig. 2.6).

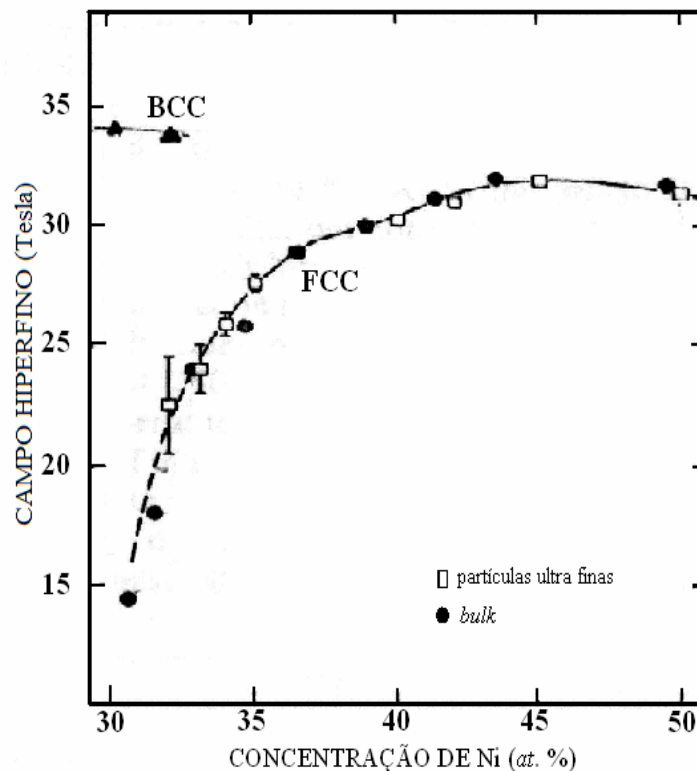


Figura 2.6 – Campo hiperfino medido a temperatura ambiente em ligas $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ [15].

Recentemente, Rancourt e Scorzelli [35] citaram a existência de uma nova fase gama FeNi de baixo spin chamada de antitaenita γ_{LS} (gama low spin) paramagnética, com composição estimada de 25% a 30% Ni como uma fase de equilíbrio. Esta fase apareceria nos meteoritos como uma fina camada de intercrescimento epitaxial, coexistindo com a fase γ' - $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada. A presença de precipitados pobres em Ni tem sido realmente

observada, porém, com uma estrutura bcc e com quantidades de Ni abaixo da estimada. Entretanto não é possível descartar que a fase γ_{LS} esteja presente, já que tanto a fase γ_{LS} como a fase γ' têm parâmetros de rede praticamente indistinguíveis, não sendo observadas como uma fase distinta por difração de raios-X.

2.2 - MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Os materiais nanoestruturados são materiais com uma escala de comprimento característico da ordem de alguns nanômetros (1 – 100 nm).

Um dos resultados mais básicos da química e física dos sólidos, é que as propriedades apresentadas por um sólido dependem da sua microestrutura, ou seja, da sua composição química, de seu arranjo atômico e do tamanho do sólido, em uma, duas ou três dimensões. Isto significa que, uma mudança nestes parâmetros, altera as propriedades apresentadas pelo material. Um bom exemplo desta correlação entre arranjo atômico e propriedades apresentadas pelo material, é a grande variação na dureza do carbono quando este é transformado em diamante a partir da grafite.

A síntese de materiais que apresentam novas propriedades, a partir da manipulação controlada da sua microestrutura em escala atômica se tornou um campo de crescente interesse em diversas áreas como física do estado sólido, biologia e química. Esses materiais podem ser divididos em três categorias [2].

A primeira categoria compreende os materiais e dispositivos que se apresentam dimensionalmente na forma de nanopartículas, fitas ou filmes finos.

A segunda categoria compreende materiais e dispositivos onde a microestrutura nanométrica está limitada a uma fina região superficial de um material “*bulk*”.

A terceira categoria, que será a estudada neste trabalho compreende sólidos com uma microestrutura nanométrica formada por cristalitos. Estes materiais possuem duas fases distintas. Uma fase é formada pelos próprios cristalitos, que tende a preservar a mesma estrutura cristalográfica do material “*bulk*” (região escura da figura 2.7) e a outra fase é formada pela região interfacial ou de fronteira (região branca na figura 2.7), pois se encontra no contorno destes cristalitos. Esta é uma região metaestável onde o arranjo

atômico é diferente do arranjo encontrado na primeira região, caracterizando-se por um elevado desordenamento atômico e pela perda da vizinhança atômica original, ou seja, esta região apresenta uma enorme concentração de defeitos. O aumento da concentração de defeitos na região interfacial diminui a energia necessária para que um átomo se separe de seu vizinho aumentando conseqüentemente a frequência dos saltos atômicos, e assim aumentando drasticamente (até milhares de vezes) as taxas de difusão no material.

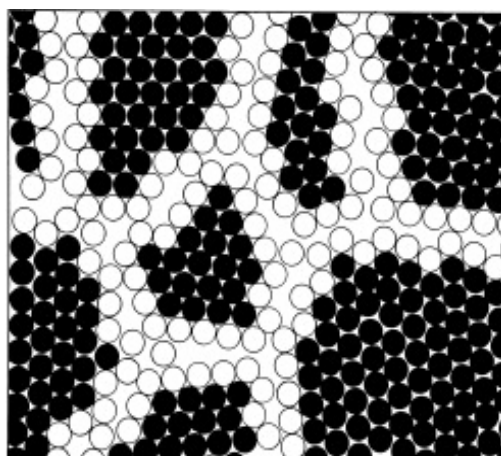


Figura 2.7 – Modelo bidimensional de um material nanoestruturado. Os átomos no centro dos cristais são indicados em preto. A região de fronteira está indicada em branco [2].

A presença destes cristalitos torna possível a formação de interfaces coerentes ou incoerentes entre eles, dependendo do arranjo atômico, orientação cristalográfica e/ou da composição química dos cristalitos adjacentes. Do ponto de vista estrutural, estes materiais são microestruturalmente heterogêneos, e isso, determina muitas de suas propriedades e os diferencia dos vidros, géis e materiais implantados, que são materiais onde a estrutura atômica e a composição química podem variar continuamente no espaço em todo o sólido, tornando-os microestruturalmente homogêneos.

Nestas interfaces, manifestam-se fenômenos de superfície, que são de grande importância na determinação de propriedades físicas do sistema como um todo.

As características dos cristalitos, como seu tamanho médio, sua composição química e sua estrutura cristalina, influenciam direta e indiretamente as propriedades dos materiais nanocristalinos. Os efeitos diretos estão ligados à redução do tamanho do cristalito até o ponto em que ele passa a ser comparável às distâncias críticas envolvidas em

fenômenos físicos. Já em termos dos efeitos indiretos, a fração volumétrica da região interfacial aumenta conforme o diâmetro médio dos cristalitos diminui e quanto maior for a fração volumétrica da região interfacial, maior será a energia livre armazenada nela [36].

Entretanto, dois materiais nanoestruturados não se distinguem somente por diferenças na estrutura ou tamanho de seus cristalitos ou pelo número de átomos localizados na região interfacial, eles também se distinguem por apresentarem diferenças na estrutura e espessura desta região. Em um material, cristalitos com o mesmo tamanho e com a mesma composição química podem apresentar diferentes propriedades se as suas estruturas interfaciais forem diferentes. O Ni nanocristalino, por exemplo, com tamanho da ordem de 10 nm e densidade de 94% preparado pela consolidação do pó de Ni apresenta pouca ductibilidade, enquanto o Ni nanocristalino com tamanho e composição química similares, preparado por eletrodeposição se apresenta altamente dúctil [2]. A maior diferença entre estes materiais está na energia da região interfacial, sugerindo que eles apresentam diferentes estruturas interfaciais, o que significa que informações sobre a estrutura e a composição química desta região se tornam também importantes para que se possam compreender as propriedades apresentadas pelo material.

2.2.1 – Influência da Estrutura nas Propriedades de Difusão dos Materiais Nanoestruturados

A difusão atômica em sistemas nanocristalinos é um problema que ainda não foi completamente esclarecido, embora tenha sido o alvo de inúmeros estudos, como podemos ver em artigos de revisão recentes [37-39].

A grande concentração de defeitos (vacâncias, interstícios, etc.) torna a região interfacial uma zona com alta frequência de saltos atômicos (difusão). Assim, a difusão atômica na região de contorno de grão, seja pelo mecanismo de vacâncias ou intersticial, é dominante nos materiais nanocristalinos [37].

Resultados experimentais [39] sugerem que o coeficiente de autodifusão, onde predomina o mecanismo de vacâncias, do cobre nanocristalino excede de pelo menos uma ordem de grandeza a difusividade do cobre policristalino. Por outro lado, as medidas de

hetero-difusão referentes ao mecanismo intersticial em materiais nanocristalinos são bem limitadas e muitas vezes contraditórias, como exemplificado na referência [39]: os átomos de H, em baixas concentrações, difundem mais lentamente no Pd nanocristalino do que no monocristalino, enquanto que para altas concentrações, a sua difusividade no Pd nanocristalino passa a ser igual ou até maior do que no monocristalino; já a difusividade de ^{18}O em TiO nanocristalino excede por 10^6 a difusividade no monocristalino.

De forma geral, podemos dizer que a energia de ativação do processo de difusão no material em termos de sua granulometria tende a decrescer de acordo com a seguinte linha: monocristalino – microcristalino – nanocristalino.

2.2.2 – Partículas Metálicas Nanoestruturadas de FeNi

Para quase todas as aplicações tecnológicas de nanopartículas, o método de preparação representa um dos principais desafios, uma vez que determinará o tamanho e forma das partículas, a dispersão do diâmetro médio, concentração de defeitos estruturais, a química superficial e a homogeneidade estequiométrica, todos eles fatores fundamentais para as propriedades destes materiais. De fato, a síntese de nanopartículas tornou-se um campo emergente de pesquisa interdisciplinar que unificou as fronteiras da física do estado sólido, química e ciência dos materiais. Neste sentido, muitas tentativas recentes foram feitas para desenvolver processos e técnicas para a produção de nanopartículas monodispersas [21,40,41]. De forma geral, podemos dividir os métodos de síntese de nanopartículas em duas grandes categorias: os métodos físicos, onde o material “*bulk*” é reduzido à ordem do nanocristalino por algum processo físico; e os métodos sintéticos, onde os nanocristais são produzidos a partir de unidades moleculares via uma reação química. Os métodos sintéticos apresentam muitas vantagens em relação aos métodos físicos, como um melhor controle do tamanho de grão e a produção de amostras monodispersas (desvio do diâmetro médio $\sigma \leq 5\%$) e com maior homogeneidade cristalina, além de permitir durante a própria síntese a funcionalização da superfície da partícula com moléculas orgânicas ou o seu recobrimento com capas inorgânicas, já visando uma aplicação específica para o sistema estudado.

Nanopartículas apresentam alta área superficial e, portanto, alta energia superficial. Durante a síntese, as partículas tendem a se aglomerar e crescer para que, assim, ocorra diminuição na energia total do sistema.

Um dos métodos utilizados na produção da liga $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ é a síntese química com a utilização de diferentes agentes redutores como borohidreto, hipofosfito e hidrazina. As sínteses mais utilizadas para a obtenção destas partículas acontecem tanto em meio aquoso, [42,43] onde a alta constante dielétrica da água a torna um bom solvente para compostos polares e para compostos iônicos, como em meio não aquoso. Como esses materiais são altamente reativos, alguns cuidados especiais devem ser tomados durante a filtração, lavagem e manuseio dos mesmos, evitando a hidrólise ou oxidação.

Este e outros métodos utilizados na produção destas ligas são usualmente, os fora do equilíbrio, o que cria uma relação direta entre o método utilizado e as propriedades apresentadas pelo material. No sistema Fe-Ni, podem-se encontrar propriedades físicas em amostras na forma de partículas ultrafinas ou filmes finos que são diferentes das propriedades encontradas em amostras do tipo “*bulk*”. Um exemplo desta dependência entre método de produção e propriedades pode ser observado nas amostras “*bulk*” da liga $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ que apresentam apenas a fase fcc, enquanto a liga com a mesma composição, produzida por evaporação de metais na forma de partículas ultrafinas apresenta uma mistura das fases fcc e bcc. No mesmo caminho, Hong e Fultz [44], comparando as fases presentes em amostras nanocristalinas preparadas por moagem mecânica com outras amostras produzidas por outros processos, tais como evaporação térmica e pulverização por feixes de elétrons, concluíram que existe uma grande variação das linhas de solubilidade do diagrama de fases entre amostras preparadas por diferentes métodos (fig. 2.8).

De fato, os autores mostraram que existem diferenças até mesmo em amostras preparadas pelo mesmo método, mas em diferentes condições, como na moagem mecânica de alta intensidade e de baixa intensidade. As linhas de solubilidade do diagrama de fases do sistema se deslocam para composições mais ricas em Ni conforme se diminui a intensidade da moagem.

Com relação à chamada região de imiscibilidade, onde no diagrama de fases encontramos duas fases γ com composições diferentes ($\gamma_1 + \gamma_2$) coexistindo em um equilíbrio spinodal, encontramos, na literatura, uma série de dados que mostram a

influência do método de produção e da história térmica da amostra na faixa de composição das ligas $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ onde observamos a coexistência dessas fases.

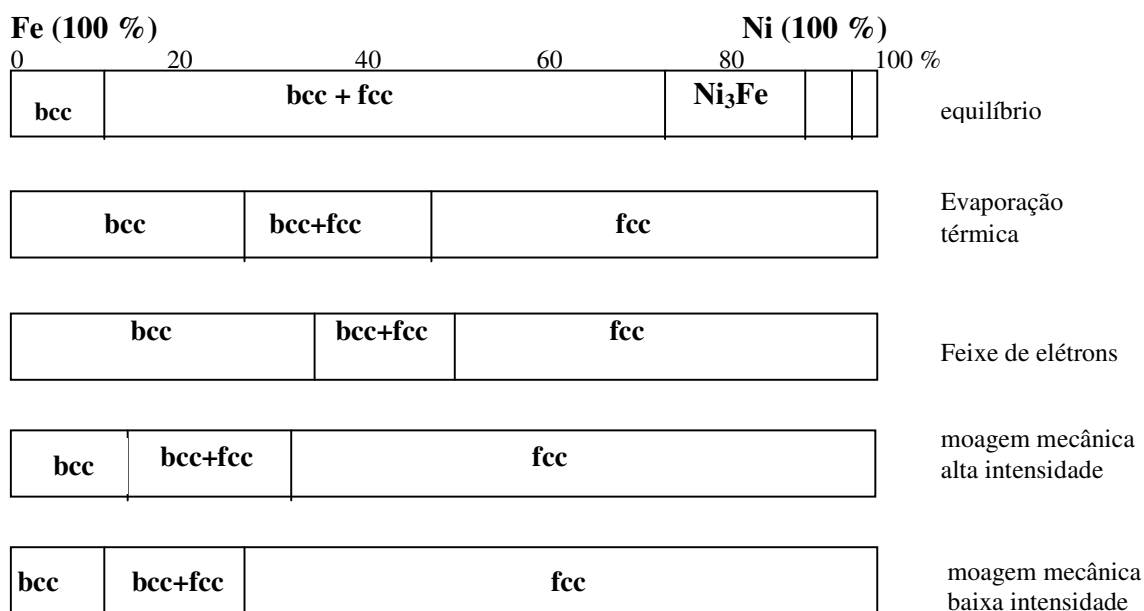


Fig. 2.8 Fronteira de fases para diferentes métodos de preparação de amostras [44].

Baldokhin *et al* [45] realizaram estudos com partículas ultrafinas (diâmetro de cristalito em torno de 8-50 nm) produzidas por evaporação térmica e obtiveram resultados muito interessantes sobre a região de imiscibilidade e a transformação monotectóide. O espectro Mössbauer da amostra original da liga $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ (fig. 2.9-a) mostra a presença da fase γ ferromagnética (γ_2) e da fase α , estando a fase γ_1 ausente. Eles observaram um aumento da fração de espectro referente à fase α em relação à fase γ_2 após a amostra ter sido tratada termicamente a 1073 K por meia hora, sendo resfriada rapidamente (espectro Mössbauer mostrado na figura 2.9-b). Isto indica a possibilidade de que realmente esteja ocorrendo a reação monotectóide (838 K). Quando os autores reduziram o tamanho da partícula para 8 nm, além dos dois sextetos (α e γ_2), também apareceu no espectro Mössbauer (fig. 2.10-a) uma linha central referente à fase γ_1 . Esta amostra, após sofrer um tratamento a 1173 K por 30 minutos, apresenta um aumento muito grande da linha central

(fig. 2.10-b), parecendo este resultado contraditório com o diagrama de equilíbrio do sistema.

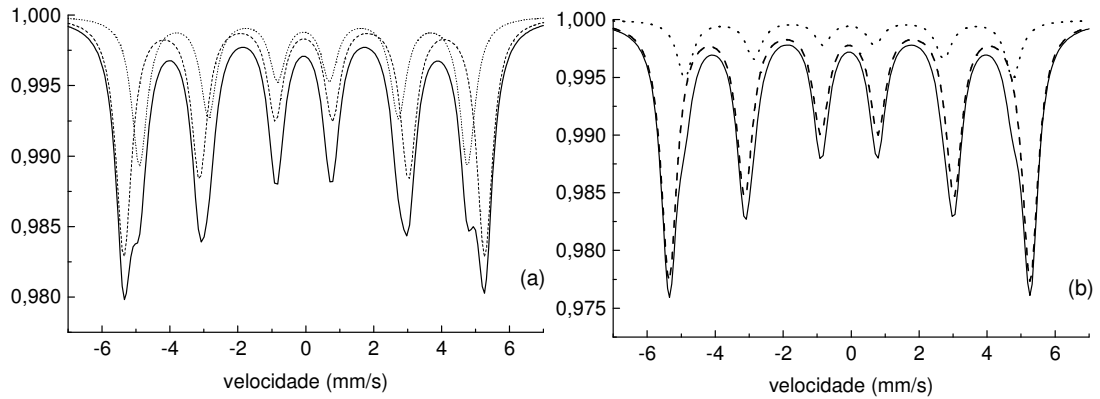


Figura 2.9 - Espectros Mössbauer da liga $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$: (a) como preparada por evaporação térmica com diâmetro de cristalito 50 nm e (b) após tratamento térmico de 30 minutos a 800 °C seguido de rápido resfriamento [44]. Ambos os espectros foram simulados a partir dos parâmetros dos ajustes fornecidos pelos autores no artigo [45].

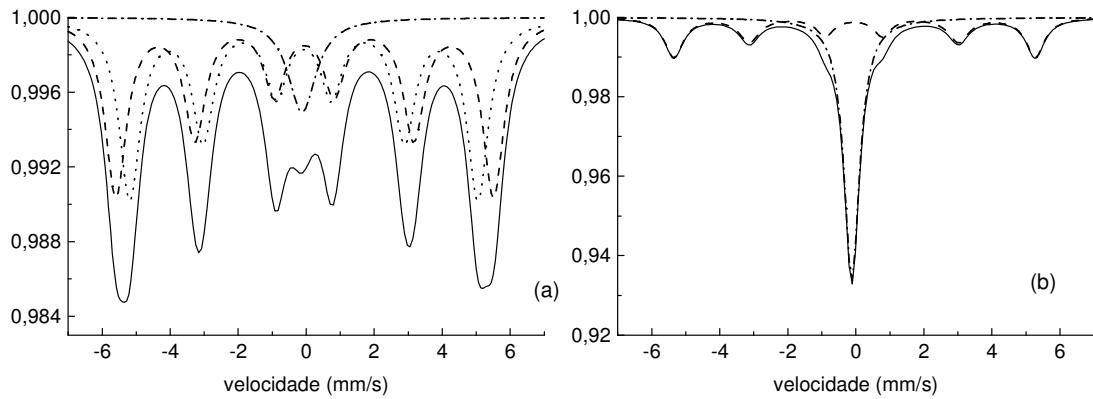


Figura 2.10 - Espectros Mössbauer da amostra $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ preparada por evaporação térmica com diâmetro de cristalito de 8 nm. (a) como preparada e (b) após tratamento a 1173 K por 30 minutos [45]. Ambos os espectros foram simulados a partir dos parâmetros dos ajustes fornecidos pelos autores no artigo [45].

Kumar *et al* [46] obtiveram um resultado interessante que parece se contrapor ao diagrama de fases do sistema. Os autores verificaram por espectroscopia Mössbauer que para ligas $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanocristalinas obtidas por moagem mecânica de baixa intensidade, a fase γ_1 está presente apenas na faixa de composição $0,80 > x > 0,70$ e, em especial, na liga $\text{Fe}_{72,5}\text{Ni}_{27,5}$ ela é a única fase presente. Nas demais ligas localizadas dentro desta faixa de composição, a fase γ_1 coexiste com a fase γ_2 . Estes resultados mostram que houve um deslocamento da faixa de composição da região de imiscibilidade.

2.2.3 – Nucleação e Crescimento

Embora possamos produzir nanopartículas por diferentes métodos, nem todos produzem amostras com boa qualidade, isto é, não apresentam uma monodispersidade morfológica. Para correlacionar os efeitos de tamanho e morfologia das nanopartículas com mudanças em suas propriedades magnéticas, por exemplo, é crítico utilizar um método de síntese que permita um controle fino sobre a morfologia da partícula, garantindo a monodispersidade do sistema. Nestes termos, monodispersidade não se refere apenas a uma pequena largura da distribuição de tamanho de grão, o que é definido como um $\sigma < 5 \%$ [40], mas as nanopartículas devem ser uniformes também em relação a sua cristalinidade, composição e química superficial. Neste sentido, os métodos químicos envolvendo a produção de colóides são muito vantajosos em relação aos métodos físicos, garantindo, no geral, a produção de amostras com uma maior qualidade [21,40,41].

A formação de uma nova fase, as dimensões e as propriedades das partículas metálicas formadas a partir de uma solução será determinada por dois processos distintos: a nucleação, que consiste na formação dos centros iniciais de cristalização, e o posterior crescimento da partícula.

Em sistemas sob pressão e temperatura constantes, a energia controladora do processo é a energia livre de Gibbs $G = H - TS$ onde T é a temperatura, H a entalpia que pode ser entendida como uma energia associada à amplitude de vibração dos átomos, ou seja, é uma medida da energia de ligação entre eles e S é a entropia que mede a

desorganização do sistema. Em um líquido, os átomos se arranjam de modo desordenado (maior entropia), enquanto em um sólido, os átomos podem ocupar posições regulares tornando o sistema mais ordenado (menor entropia). A energia livre de Gibbs é a quantidade de energia capaz de realizar trabalho durante uma reação a temperatura e pressão constantes. A energia livre de Gibbs (G) é um parâmetro que indica a estabilidade do sistema. O sistema tende a um estado de energia livre mínima, ou seja, a variação ΔG indica o sentido em que a reação ocorre. Para $\Delta G = 0$ a reação está em equilíbrio, para $\Delta G > 0$ houve absorção de energia e a reação não é espontânea e para $\Delta G < 0$ a reação pode ocorrer de forma espontânea. A variação ΔG também indica a energia disponível para que a reação ocorra, sendo a sua força motriz. Quanto mais negativo for ΔG , maior será a força motriz e maior a chance de ocorrer a reação. Para que ocorra a formação de núcleos é, então, necessário que $\Delta G \leq 0$. A minimização da energia, ou seja, a formação de um núcleo envolve dois termos: A energia de volume $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ liberada pelo sistema durante a formação do núcleo e a energia de superfície $\Delta G_{\text{sup}} = 4\pi r^2 \gamma$ (r ó raio do núcleo que será formado, ΔG_v é a variação da energia livre por unidade de volume e γ é a energia de superfície por unidade de área), já que o surgimento deste núcleo acaba criando uma interface sólido/líquido que exige o consumo de energia pelo sistema. Portanto, a variação total de energia é $\Delta G_{\text{total}} = (\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma) \leq 0$

Durante a nucleação, um núcleo (partícula primária) estável é formado a partir da reação química que se inicia quando o agente redutor é adicionado na solução promovendo a redução dos íons metálicos, aumentando a concentração de metal na solução até um ponto crítico de supersaturação. Esta supersaturação leva o sistema químico ao desequilíbrio a partir de uma configuração de energia livre mínima, e o estado de equilíbrio é restabelecido através da coalescência das espécies presentes no meio reacional, dando origem aos núcleos. Uma vez formados os núcleos, ocorre a migração de moléculas ou íons do soluto para a superfície dos núcleos formados, iniciando a etapa de crescimento.

A nucleação pode ser homogênea quando acontecer de forma espontânea ou heterogênea quando o meio se torna mais reativo, por exemplo, com o auxílio de um substrato [47].

A criação deste núcleo implica a formação de uma interface de contorno para uma nova fase que vai depender da energia de superfície de cada fase. Se o núcleo for muito pequeno, a energia liberada dando forma ao seu volume não será suficiente para formar sua superfície e a nucleação não ocorrerá. Existe então um tamanho mínimo ou raio crítico (r_c) que um conjunto de átomos deve atingir para se tornar estável e começar a crescer, ou seja, para que a nucleação ocorra. Quando o pequeno agregado que forma o núcleo atinge este raio crítico, o núcleo pode crescer espontaneamente agregando outros átomos, formando partículas secundárias (figura 2.11). O raio crítico (r_c) em um sistema ideal é obtido quando fazemos

$$\frac{d\Delta G_{total}}{dr} = 0$$

encontrando $r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v}$.

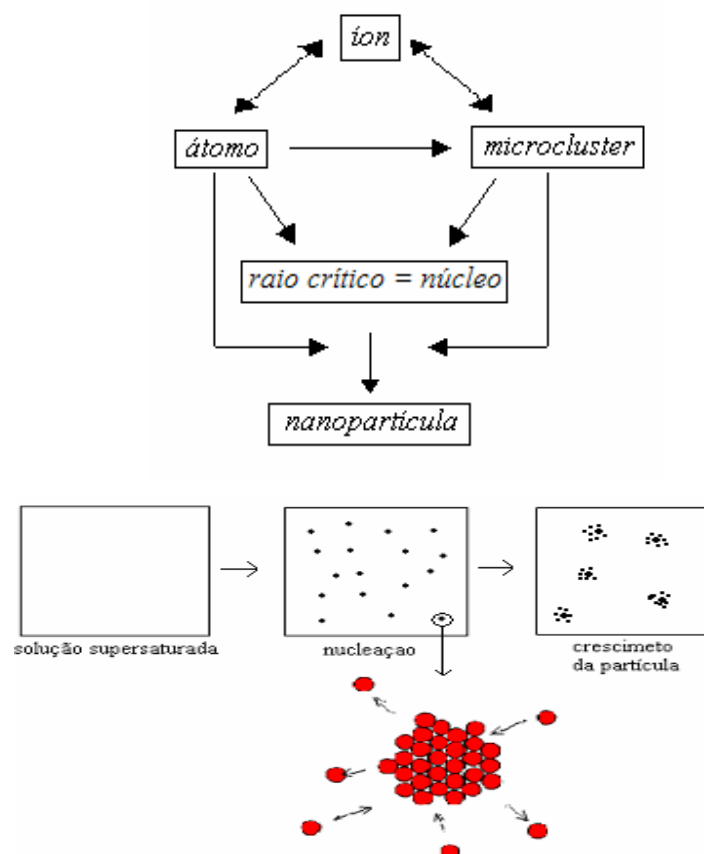


Figura 2.11 – Modelo para nucleação e crescimento de uma partícula a partir de uma solução supersaturada [modificado de 47].

Quando os primeiros núcleos são formados, a queda na supersaturação da solução faz com que o valor do raio crítico aumente. Como outros núcleos, já formados, não atingem este novo tamanho crítico, estes cristais de menores dimensões podem sofrer um processo de dissolução espontânea. Estes núcleos menores apresentam uma razão área/volume maior e, por isso, uma maior energia livre de superfície que a dos cristais maiores, portanto, são menos estáveis e assim, os átomos dissociados podem ser agregados por outros núcleos de maiores dimensões, influenciando na velocidade da nucleação e também no tamanho das partículas formadas. Este processo secundário é conhecido como “*Ostwald ripening*” [48] e pode afetar a morfologia, o tamanho e as propriedades do produto. A força que impulsiona esse processo está na diferença de solubilidade entre partículas pequenas e partículas grandes. A maior curvatura das partículas pequenas faz com que a sua solubilidade seja maior. Esta dependência da solubilidade com o raio de curvatura pode ser representada pela equação de Oswald [48]:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{2\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

onde, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, M o peso molecular do soluto, σ é a tensão interfacial sólido/líquido, ρ é a densidade de partículas, e S_1 e S_2 são as constantes de solubilidade (expressam o balanço entre sal dissolvido e não dissolvido) das partículas com raio r_1 e r_2 , respectivamente.

A solubilidade desses núcleos menores pode ser reduzida, aumentando seu tempo de vida através de uma escolha apropriada do solvente, da temperatura em que ocorre a síntese e do pH do meio.

Após a formação do núcleo, ocorre o crescimento da partícula. Este crescimento envolve o transporte de átomos através e ao longo das regiões de fronteira, onde a energia de ativação do processo é frequentemente comparada com a energia da difusão no contorno de grão. O crescimento da partícula é então um processo controlado pela difusão a partir do núcleo original e pode acontecer pela incorporação de outros átomos a este núcleo ou por coalescência de partículas primárias que acabam formando partículas maiores. Contudo, em algumas ligas de FeNi, o mecanismo de coalescência produz partículas metálicas com tamanho médio uniforme (monodispersivas) e quase esféricas [47]. Sendo assim, a velocidade de crescimento da partícula depende principalmente da

quantidade de substância disponível, da viscosidade do meio e da presença de impurezas adsorvidas na superfície das partículas.

Esta série de eventos ocorrendo em uma solução é o que chamamos de precipitação. Esta precipitação pode acontecer com partículas formadas por um só ou vários elementos. Neste último caso, é necessário observar as condições de co-precipitação para garantir a homogeneidade química do produto final, já que diferentes íons precipitam sobre condições diferentes de pH e temperatura.

De acordo com LaMer [49], para que se obtenham partículas monodispersivas a nucleação e o crescimento precisam acontecer separados evitando-se a formação de novos núcleos, ao mesmo tempo em que crescem os núcleos formados anteriormente. Isso permite que as partículas finais cresçam a partir dos núcleos formados em tempos diferentes. O diagrama de LaMer (fig. 2.12) pode ser usado para explicar qualitativamente a formação de partículas monodispersivas a partir de uma solução supersaturada de espécies solúveis. Durante uma pré-nucleação (I), a concentração destas espécies aumenta e atinge a concentração de saturação e depois um nível de supersaturação crítica. Nesse estágio a nucleação espontânea se inicia (II). O estágio da nucleação é muito curto e ocasiona a diminuição da concentração da solução quando então se inicia o crescimento da partícula a partir do núcleo original (III).

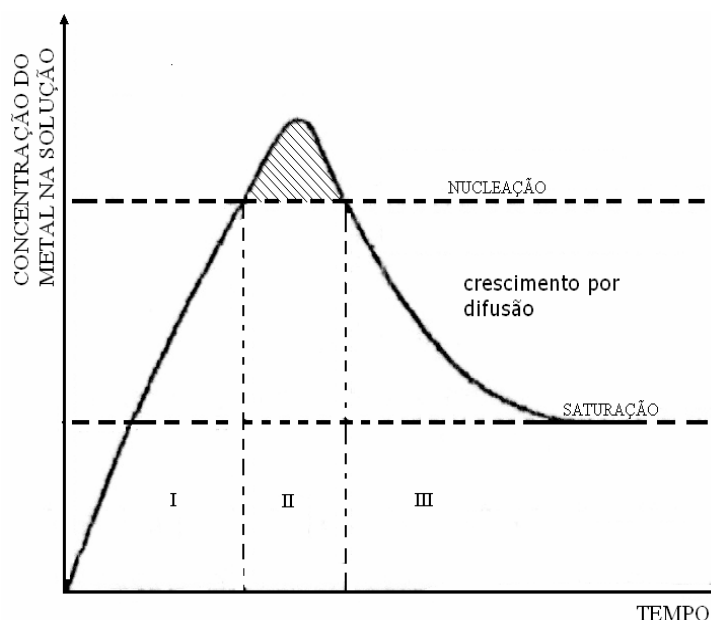


Figura 2.12 – Modelo de Lamer para a formação de um sistema monodispersivo por nucleação e crescimento homogêneo e controlado [49].

No processo de crescimento destas partículas, existe uma competição entre fatores cinéticos como taxas de reação e transporte e fatores termodinâmicos do sistema. As taxas de reação e transporte são afetadas pela concentração dos reagentes, temperatura, pH e até mesmo pela ordem em que os reagentes são adicionados na solução. Estas taxas, por sua vez, ditam a estrutura e a cristalinidade das partículas precipitadas e a morfologia das partículas é influenciada principalmente por fatores como supersaturação, taxas de nucleação e crescimento.

Em concentrações muito baixas, basta a supersaturação para provocar uma extensa nucleação, mas o crescimento da partícula será limitado pela pouca quantidade de substância presente na solução. Para uma supersaturação média, o grau de nucleação é praticamente o mesmo, mas há bastante substância disponível para o crescimento da partícula. Para uma supersaturação elevada, a alta viscosidade do meio diminui a velocidade de crescimento dos cristais o suficiente para que a nucleação seja mais acentuada e ocorra a formação de partículas pequenas, formando aglomerados menores e compactos [50].

Em alguns casos, para obtermos mais facilmente uma separação entre a nucleação e o crescimento das partículas e um melhor controle do tamanho médio das partículas metálicas, a nucleação homogênea pode ser trocada pela nucleação heterogênea.

2.2.4 – Aglomerados

Em uma solução supersaturada, quando núcleos próximos se formam, o posterior crescimento deste núcleo produz partículas com uma distribuição de tamanho uniforme indicando a não ocorrência de uma nucleação secundária. As partículas ultrafinas de tamanho menor que 100 nm se aproximam e se separam umas das outras através do movimento Browniano e assim não se depositam no fundo da solução como acontece com as partículas com tamanho maior que 100 nm. Nas reações que acontecem em meio aquoso, as partículas que possuem uma camada superficial oxidada ou hidratada, em certas condições podem se tornar eletricamente carregadas e uma repulsão eletrostática ocorrerá entre as partículas com a mesma carga elétrica, competindo com a força atrativa de van der

Waals, que é uma força de curto alcance que varia com o inverso da distância elevada a um expoente de 3-6. A teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) descreve os efeitos da atração e repulsão de partículas como função da distância de separação entre elas [50].

As nanopartículas se caracterizam por uma grande razão área de superfície/volume e freqüentemente formam aglomerados como resultado da força de van der Waals e da tendência do sistema em minimizar a energia interfacial ou de superfície. Além do termo precipitação, o termo coagulação também é usado e se refere à formação de agregados compactos que dão origem a partículas secundárias de tamanhos variados. Os aglomerados podem se formar em diferentes estágios de produção das partículas, como síntese, lavagem, manuseio e processamento. Para produzir partículas não aglomeradas, às vezes é necessária a utilização de surfactantes, que controlam a dispersão durante a síntese química. Os surfactantes são substâncias que diminuem a tensão superficial e interfacial do meio no qual foram dissolvidos.

2.3 – REDUÇÃO QUÍMICA AUTO-CATALÍTICA

Este processo produz a precipitação de partículas metálicas através de uma reação química em uma solução aquosa, sem a necessidade de um potencial externo. Um agente redutor adicionado na solução fornece os elétrons para converter os íons metálicos para a sua forma elementar.

A precipitação de metais e ligas por redução química (sem presença de potencial externo) tem uma importância prática na tecnologia de novos materiais para aplicações em eletrônica, materiais resistentes à corrosão, etc. A utilização deste método é muito comum para a deposição de filmes metálicos sobre superfícies metálicas ou não, como por exemplo, plástico ou vidro, já que esses depósitos são de alta pureza e homogeneidade.

Se os íons do metal M^{2+} são reduzidos pelo agente redutor R^{n-} , o processo pode ser simplificado na reação:

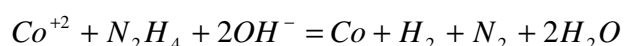


As soluções utilizadas para a redução química sem potencial externo dependem do metal ou liga a ser obtido. Todas as soluções são baseadas em uma fonte de íons metálicos, agentes complexantes, agentes redutores, estabilizadores e inibidores.

As fontes de íons metálicos podem ser sais solúveis em água tais como cloretos, acetatos e sua escolha desempenha uma função importante na estabilização do banho e na propriedade do precipitado obtido.

Os agentes complexantes têm como função prevenir a precipitação de hidróxidos, bem como reduzir a concentração de íons metálicos livres. Sua presença ajuda no controle do pH da solução afetando as taxas de deposição, as propriedades do depósito, e, em alguns casos, podem formar complexos metálicos tornando-os menos susceptíveis a reagir com o agente redutor. A escolha do melhor agente complexante vai, então, depender do tipo de metal que será precipitado.

A escolha do agente redutor depende das condições em que a reação ocorrerá. Agentes redutores como hipofosfito e borohidretos são muito utilizados na precipitação de Ni, Co, Pd e também de suas ligas, mas acarretam uma contaminação da ordem de 1-20 % *at.* de fósforo ou boro aos precipitados, o que afeta suas propriedades. A redução de metais com elevada pureza é possível quando são utilizados agentes redutores como a hidrazina e formaldeídos. A hidrazina tem se mostrado o agente redutor mais poderoso e vem sendo usada na redução química de metais como Ni, Co e suas ligas. A reação para a redução de Co com hidrazina pode ser descrita como:



Assim como acontece com outros agentes redutores, o aumento da concentração de hidrazina aumenta as taxas de deposição do metal.

Dessa forma os agentes redutores mais utilizados como o hipofosfito, formaldeídos e hidrazina assumem junto com o pH e a temperatura um papel importante no processo de redução química.

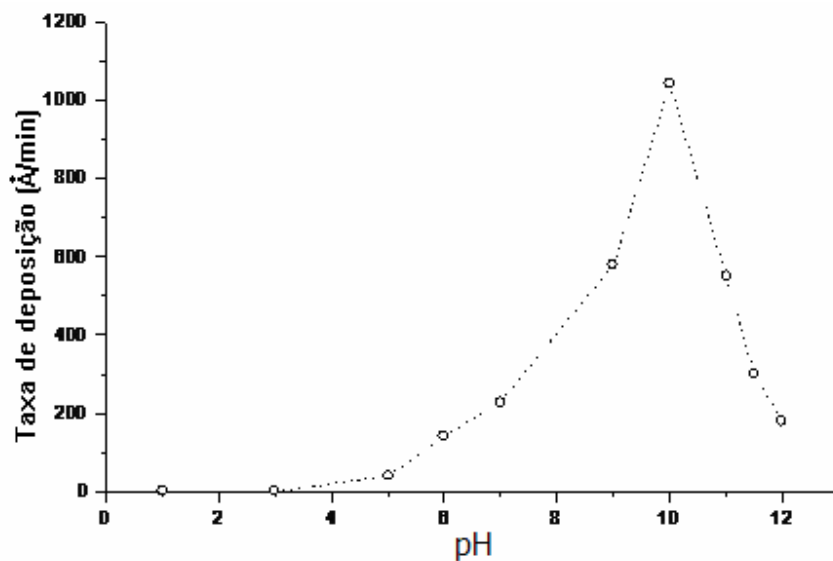


Figura 2.13 - Taxa de deposição de níquel em função do pH para um banho a temperatura de 45 °C [52].

Uma vez escolhido o agente redutor que melhor se adapta ao tipo de metal que será precipitado, deve-se estabelecer a variação da taxa de deposição com o pH e com a temperatura. De acordo com o tipo de precipitado pretendido, estuda-se a necessidade de serem usados outros elementos no banho, como agentes complexantes e estabilizadores.

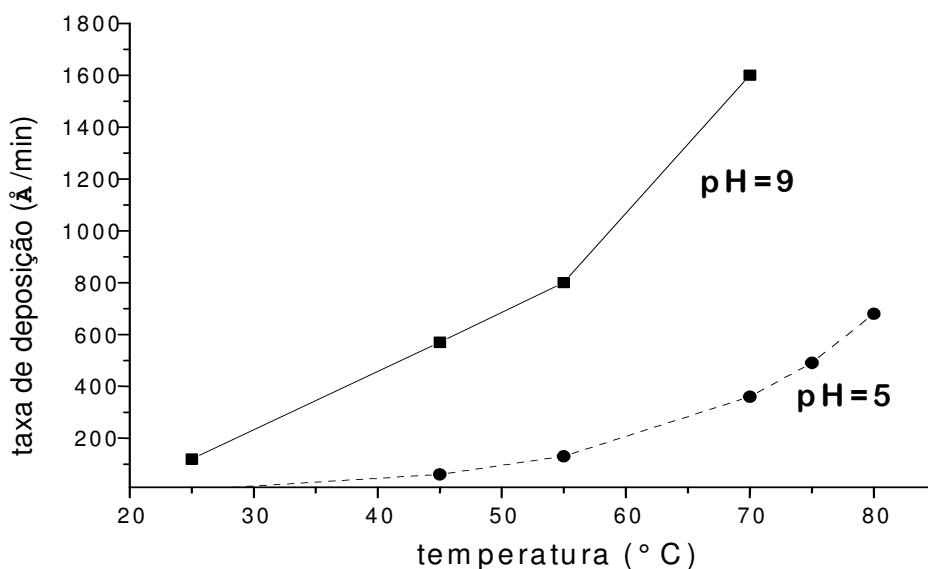


Figura 2.14 - Taxa de deposição de níquel em função da temperatura para dois valores de pH (pH=9 e pH=5) [52].

A. F. Schmeckenbecher [51], em 1966, estudou a deposição de ligas do sistema Fe-Ni por redução química. O banho utilizado continha 56 milimol de sulfato de níquel (NiSO_4), 28 milimol de dimetilamino borano (agente redutor) e amônia para o ajuste do pH dissolvidos em 500 ml de água. Schmeckenbecher determinou que a taxa de deposição do níquel depende criticamente do pH, tendo seu valor máximo no $\text{pH} = 10$ para uma temperatura constante de 45°C (fig. 2.13).

Em seguida, para dois valores fixos de pH, Schmeckenbecher observou a variação da taxa de deposição do níquel com a temperatura (fig. 2.14) e com base nestes dados o autor pode trabalhar com as condições de maximização do processo de redução e deposição dos metais.

Em nosso laboratório, Enio Lima Jr. [53] seguindo os modelos de Schmeckenbecher, depositou Fe e Ni separadamente a partir de uma solução com o sal cloreto de ferro ou cloreto de níquel utilizando hidrazina hidrato como agente redutor a uma temperatura constante de 70°C . A redução ocorreu sobre um substrato formado por placas de Cu que foram ativadas com Pd através de um banho de imersão em uma solução que continha cloreto de paládio (0,01 M). Isto permitiu a ele estabelecer uma relação entre a taxa de deposição de ferro e níquel em função do pH (fig. 2.15) e também da temperatura (fig. 2.16). A taxa de deposição foi obtida dividindo-se a espessura depositada, determinada por método gravimétrico, pelo tempo de deposição para cada placa.

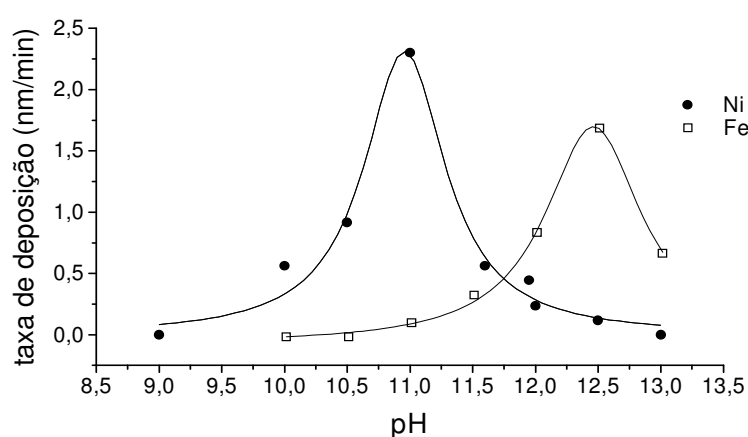


Figura 2.15 - Taxa de deposição do Fe e Ni em função do pH com o banho a temperatura constante de 70°C .

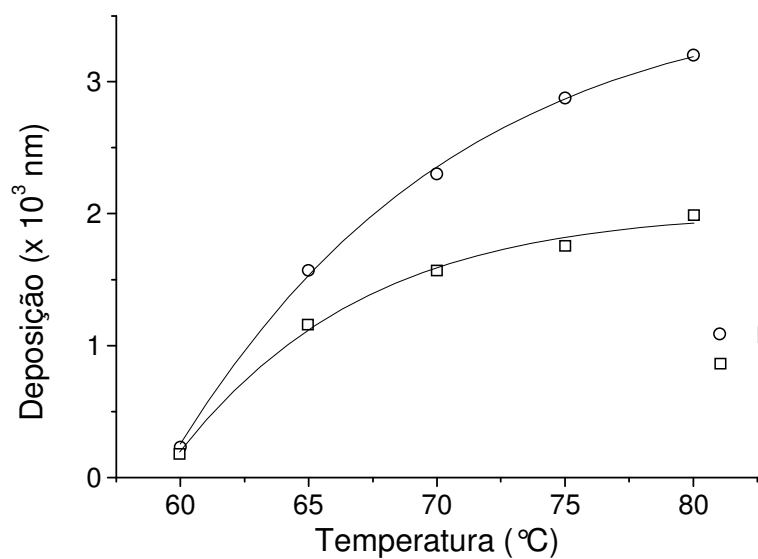


Figura 2.16 - Taxa de deposição do Fe e Ni em função da temperatura com pH constante de 12,5.

Y. S. Chong e I. J. Azei [55] depositaram a liga $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ sobre silício utilizando a hidrazina como agente redutor, mas a composição do depósito não manteve a mesma estequiometria da razão entre as concentrações dos íons presentes na solução. A tabela 3.1 mostra a composição da solução utilizada pelos autores.

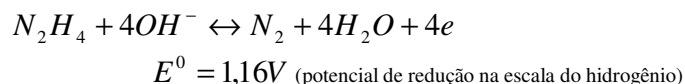
Tabela 3.1 – Solução utilizada para a deposição da liga $\text{Fe}_{88}\text{Ni}_{12}$ sobre silício [55].

Agente Químico	Concentração (meio aquoso)
Cloreto de ferro (FeCl_2)	36 milimol/l
Cloreto de Níquel (NiCl_2)	18 milimol/l
Hidrazina hidratado (redutor)	1,2 mol/l
Tartarato de sódio Potássio (complexante)	0,4 mol/l
Glicina (complexante)	1,2 mol/l
pH (ajustado com NaOH)	12
Temperatura	80 °C

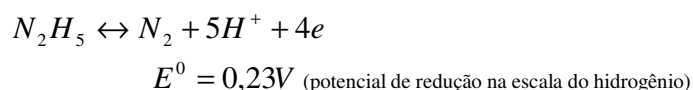
Neste trabalho, produziremos uma liga FeNi na forma de partículas nanocristalinas precipitadas de forma ultra rápida a partir de uma solução aquosa a 80°C e pH ajustado para não privilegiar a deposição do Fe ou do Ni.

As soluções para redução química de metais e ligas do grupo do ferro utilizam geralmente hipofosfito ou boranos alcalinos como agentes redutores ocasionando a incorporação de 1% a 20% *at.* de P ou B. Em nosso trabalho, a presença destes elementos na liga não era desejada, pois eles alterariam algumas das propriedades do material e, por isso, optamos pela utilização da hidrazina hidratada ($N_2H_4 \cdot H_2O$) como agente redutor, obtendo, assim, um produto final com pureza acima de 99%, sendo os contaminantes formados principalmente por hidrogênio e nitrogênio. A hidrazina é um poderoso agente redutor tanto em meios alcalinos como em meios ácidos, conforme indicam as reações redox abaixo:

Soluções alcalinas:



Soluções ácidas:



Sendo a energia livre de Gibbs $\Delta G = -88,79 \text{ kJ/mol}$ para as soluções ácidas e $\Delta G = -447,76 \text{ kJ/mol}$ para as soluções alcalinas, verificamos que a hidrazina é muito mais redutora em soluções alcalinas [54]. Provavelmente por causa de seu alto preço e de sua toxidez, só recentemente ela vem sendo utilizada nos processos de redução química.

3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 - PRODUÇÃO DA LIGA Fe₅₀Ni₅₀

A amostra da liga Fe₅₀Ni₅₀ é obtida através do método anteriormente descrito. O banho inicial foi testado primeiro com os sais de níquel e ferro separados, de forma similar ao banho para precipitação de cromo e cobalto de Djokic [56], para então chegarmos à melhor composição (tabela 2).

Tabela 2: Composição do banho utilizado na formação da liga Fe₅₀Ni₅₀

LIGA Fe ₅₀ Ni ₅₀		
FeCl ₂ . 4H ₂ O (MERK)	1,65g/5ml*	8,2 milimoles
NiCl ₂ . 6H ₂ O (MERK)	1,95g/5ml*	8,2 milimoles
Hidróxido de sódio NaOH 20%	7,0 ml	
Hidrazina hidrato N ₂ H ₄ . H ₂ O	2,5 ml	51,5 milimoles
Temperatura (banho térmico)	80 °C	

* água destilada, bidestilada e deionizada.

Uma solução do sal de cloreto de níquel (II) hexahidratado $Cl_2Ni \cdot 6H_2O$ dissolvidos em 5 ml de água (pH = 4, cor verde oceano) foi preparada e misturada a outra solução do sal de cloreto de ferro (II) tetra hidratado $Cl_2Fe \cdot 4H_2O$ também dissolvidos em 5 ml de água (pH = 4, cor amarela). Esta mistura (cor laranja) foi levada ao banho térmico a 80 °C e colocada sob agitação magnética. Paralelamente fora preparada uma solução com 7 ml de hidróxido de sódio NaOH 20% a 80 °C e 2,5 ml de hidrazina hidrato $N_2H_4 \cdot 6H_2O$ à temperatura ambiente (25 °C). Esta última solução foi então misturada aos sais de ferro e níquel, sendo mantida a agitação magnética. Instantaneamente se formou uma mistura que adquiriu uma cor acinzentada de pH 13 e após 3 segundos esta mistura adquiriu uma cor totalmente negra, apresentando uma evolução surpreendente de gases. Durante esse estágio, aconteceu a precipitação de finíssimas partículas de um pó preto. Após 3 minutos o pH da solução era de 13 e a solução foi retirada do banho térmico. O precipitado foi,

então, decantado com o auxílio de um ímã, filtrado, lavado diversas vezes com água destilada até um pH neutro. Este pó foi lavado com etanol e acetona para remover toda a água e logo depois levado para secar a 50 °C em uma estufa sendo, posteriormente, transferido para um dessecador por dois dias em vácuo (100 mTorr). O rejeito da filtragem apresentou-se totalmente transparente. Um teste químico com hidróxido de sódio indicou a ausência de íons de níquel e também de ferro neste filtrado. A ausência de íons metálicos no filtrado indica que ambos os metais foram totalmente reduzidos. Isto nos faz levantar a hipótese de que a estequiometria da liga formada possa ter sido a mesma daquela dos íons metálicos presentes na solução. De fato, esta hipótese será posteriormente confirmada pelas análises de difração de raios-X (DRX), espectroscopia Mössbauer (EM) e análise química via micro-sonda eletrônica por energia dispersiva (EDS). O método foi utilizado uma dezena de vezes para a produção de diferentes lotes de amostras e os resultados foram integralmente reproduzidos.

Esta solução se diferencia das apresentadas na literatura por não utilizar complexantes e por não permitir a formação dos hidróxidos metálicos, que por serem gelatinosos, diminuiriam a velocidade das reações de redução. Isto fez com que a mobilidade das espécies aumentasse, permitindo que a redução dos cátions metálicos acontecesse de forma ultra rápida e fazendo com que a estequiometria da liga precipitada fosse a mesma da relação entre as concentrações dos metais na solução. Como as taxas de reação e transporte são afetadas pela concentração, trabalhamos com uma solução supersaturada o que, de acordo com o modelo de LaMer (fig. 2.7), aumenta a densidade de núcleos na solução.

Este processo de precipitação extremamente rápida de uma liga metálica sob a forma de partículas ultrafinas e mantendo a estequiometria da solução é denominado de precipitação auto catalítica catastrófica [53].

3.2 - TRATAMENTO TÉRMICO

A partir da amostra recém preparada, diferentes frações foram submetidas a um tratamento térmico em um forno tubular de alumina com diâmetro de 6 cm e comprimento

de 50 cm onde um fio resistivo de níquel-cromo número AGW19 é enrolado de maneira a anular-se o campo magnético. O isolamento é feito com material refratário “Ciporex”. Um transformador variável SP tipo ATV-215 M permite variarmos a tensão na resistência entre 0 V – 240 V correspondendo a uma variação na temperatura entre 25 °C – 900 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$).

A câmara interna do nosso reator consiste em um tubo de vidro com um capilar de admissão que faz com que o gás chegue ao interior do mesmo já aquecido, evitando-se, com isso, diferenças nos valores de temperatura da amostra e os medidos com o termopar que se encontra fixados à parede externa do reator. O termopar utilizado neste trabalho foi do tipo K (chromel – alumel). A amostra era acondicionada numa barqueta cerâmica e a atmosfera de tratamento consistia numa mistura de Argônio-Ar 2.1 White Martins e o Hidrogênio-H₂ 2.0 White Martins na proporção 1:1 em fluxo constante de 1 bolha por segundo controlado através de um borbulhador.

3.3 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Nesta técnica, a amostra que será analisada e um material de referência são aquecidos simultaneamente e submetidos a um regime controlado de temperatura. A idéia é manter a diferença de temperatura entre a amostra que está sendo analisada e o material de referência constante. Quando ocorre algum evento físico-químico na amostra, como fusão ou cristalização, por exemplo, envolvendo a troca de calor com o meio, ocorrerá um fornecimento ou retirada de energia para que a diferença de temperatura permaneça constante. Esta análise fornece uma curva que representa a diferença de temperatura entre as energias fornecidas para a amostra e o material de referência em função da temperatura ou do tempo. O DSC de nossa amostra foi realizado em atmosfera de fluxo de nitrogênio N₂ num aparelho Shimadzu numa faixa de temperatura entre 40 – 550 °C a uma taxa de 40 °C/min.

3.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX)

Na análise de difração de raios-X, o material apresenta uma estrutura onde os átomos funcionam como obstáculos ou centros de espalhamento dos raios-X. Os cristais são formados quando bilhões e bilhões de celas unitárias são colocadas lado a lado. Assim, se formam os planos atômicos separados por distâncias inferiores a 1 nm. Um feixe de raios-X incide na amostra com planos cristalinos separados por uma distância d . O ângulo de incidência entre o feixe incidente e os planos é θ e λ é o comprimento de onda da radiação X. Se a uma dada posição angular a distância entre o caminho óptico dos feixes refletidos por dois planos subsequentes for um número inteiro do comprimento de onda, ocorrerá uma interferência construtiva (feixe observado) caso contrário, não se observará qualquer sinal conforme lei de Bragg $2d \cdot \sin \theta = n\lambda$. Para todos os efeitos basta considerar $n = 1$, pois as reflexões com $n > 1$ são de baixa intensidade. Cada posição angular refere-se a um plano definido pelos h,k,l. Um conjunto de planos (posições angulares no difratograma) é associado a um tipo de rede cristalina, ou seja, um grupo espacial, caracterizando assim a estrutura do material.

Neste trabalho, as análises de difração de raios-X das amostras foram realizadas em um difratômetro de raios-X marca PHILIPS, modelo X PERT, na geometria $\theta - 2\theta$, usando a radiação $\text{Cu } K_{\alpha}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) do cobre filtrada com níquel e monocromatizada com um monocromador de grafite para que fossem eliminados efeitos indesejados como fluorescência e também a radiação K_{β} . A faixa angular analisada variou de 10° - 120° . As medidas foram realizadas a pressão e temperatura ambiente. A análise dos difratogramas de raios-X é realizada a partir de um ajuste dos picos difratados onde é necessária a informação sobre os parâmetros de rede e o grupo espacial do composto. Para esta análise foi utilizado o software Philips PC-Identify. Esta técnica é utilizada para a determinação das fases cristalinas presentes na amostra. O tamanho médio dos cristalitos presentes na amostra foi avaliado pela equação de Scherrer (eq. 3.1) [57].

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad \text{eq. 3.1}$$

sendo: L = diâmetro médio dos cristalitos

λ = comprimento de onda dos raios-X

B = largura do pico a meia altura (em rad)

K = constante de Scherrer (0,9 para partículas esféricas)

θ = ângulo de Bragg correspondente à localização do pico de difração de raios-X

Esta lei relaciona a largura a meia altura do pico de raios-X com o diâmetro médio dos cristalitos e sabe-se que quanto mais alargados estão os picos do difratograma menor é o tamanho médio dos cristalitos. A largura de linha a meia altura (FWHM) foi obtida a partir de uma função gaussiana traçada sobre o pico com o auxílio de um programa gráfico.

3.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Nesta técnica, um feixe fino de elétrons primários (elétrons de alta energia) incide sobre uma área ou microvolume a ser analisado. Durante a interação, a amostra pode emitir elétrons secundários (elétrons de baixa energia). A medida que o feixe de elétrons primários varre a amostra, estes sinais sofrem alterações de acordo com a variação da superfície. Através de um coletor, a imagem é formada em tubo de raios catódicos em sincronia com a varredura do feixe. Esta técnica permite a obtenção de imagens de superfícies lisas ou rugosas, com uma aparência tridimensional e o aumento pode atingir 900.000 vezes dependendo do material. Na análise de materiais, normalmente o aumento é da ordem de 10.000 vezes [58].

Neste trabalho, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura marca PHILIPS modelo XL 30. Como a amostra se apresenta na forma de pó, o uso desta técnica foi limitado e a melhor resolução foi obtida com uma energia de 30,0 KeV e um aumento de 25000 vezes, suficiente para determinação do tamanho da partícula, bem como para evidenciarmos a sua morfologia.

3.6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Na análise de microscopia eletrônica de transmissão um feixe de elétrons penetra na amostra, saindo pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas pelas leis da difração impostas pelo arranjo cristalino [59].

Neste trabalho, utilizou-se um microscópio JEM-2010 operando a 200 kV. Nosso objetivo com esta técnica era determinar o caráter nanosetruturado e o tamanho dos cristalitos que formam a partícula. As amostras para esta análise foram preparadas a partir da mistura do pó com uma resina epoxy que foi fixada entre dois pedaços de silício [20].

3.7 - ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura utilizado neste trabalho permitiu também uma análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Esta técnica é um acessório do MEV e consiste em fazer um feixe de elétrons de alta energia incidir em uma região da amostra a ser analisada. Este feixe remove elétrons das camadas mais internas (k e L) dos átomos e elétrons das camadas superiores preenchem este vazio e emitem raios-X com comprimentos de onda característicos do número atômico do átomo envolvido. Através da identificação das energias dos raios-X emitidos pela amostra é possível determinar a sua composição, podendo determinar quantidades de até 1% - 2% dos elementos presentes na amostra. A discriminação da energia é feita através de um contador e um analisador proporcional em altura de pico. O analisador identifica as contagens para cada comprimento de onda, determinando assim os elementos que formam a amostra e sua concentração [58].

Neste trabalho, utilizou-se a micro-sonda EDAX – EDS com 30,0 KeV para confirmarmos a composição da liga. Esse resultado foi obtido através da identificação dos raios-X característicos de cada elemento químico emitidos pela amostra quando ocorre interação com o feixe eletrônico de alta energia. Como o sinal do EDS é mais definido quanto maior o número atômico do elemento, a quantificação de elementos leves como oxigênio não é precisa e por isso não temos a quantidade exata de impurezas de nossa

amostra. O grau de pureza é aferido indiretamente quando confrontamos os resultados dessa técnica com os obtidos na espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X.

3.8 - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Esta técnica consiste na emissão de radiação gama por um determinado núcleo e na absorção dessa radiação por outro núcleo idêntico, ambos incorporados a uma matriz sólida para que não ocorra perda de energia pelo recuo dos átomos, ou seja, o efeito Mössbauer consiste na absorção ressonante sem recuo da radiação gama. Na prática da espectroscopia Mössbauer os raios gama são emitidos por núcleos fontes e absorvidos por núcleos absorvedores presentes no material a ser analisado. Uma fonte pode consistir em núcleos excitados de um isótopo presente no absorvedor. Estes núcleos excitados podem ser o produto do decaimento de outro núcleo apropriado.

A figura 3.1 mostra o decaimento do ^{57}Co para o ^{57}Fe . O ^{57}Co decai por captura de elétrons para o estado excitado $5/2$ do ^{57}Fe . Em 98 % dos casos o estado excitado decai para o estado $3/2$, de modo que a fonte de ^{57}Co consiste essencialmente em núcleos de ^{57}Fe no estado $3/2$. O decaimento do estado $3/2$ para o estado $1/2$ resulta na emissão de raios gama de $E = 14,4 \text{ keV}$ utilizados na análise de materiais ferrosos. A situação é um pouco mais complicada devido ao processo de conversão interna e mais detalhes podem ser encontrados na referência [60,63].

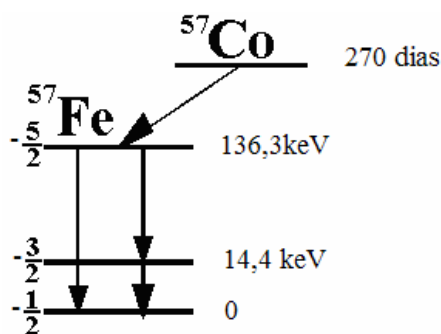


Figura 3.1 - Esquema do decaimento do ^{57}Co em ^{57}Fe indicando a meia vida, o spin e a diferença de energia para cada estado.

Para utilizar uma fonte Mössbauer como uma ferramenta espectroscópica devemos variar sua energia em uma escala apropriada. Isso é realizado através do efeito Doppler, movendo-se a fonte em relação à amostra com velocidades da ordem de 1 mm/s, variando a energia do feixe de raios gama. Um contador monitora a intensidade do feixe depois que este passou através da amostra. O espectro Mössbauer é uma taxa de contagens versus velocidade da fonte, ou seja, a energia do feixe.

O efeito Mössbauer se baseia no fato de que os processos de emissão e absorção de fótons de alta energia por núcleos apresenta uma probabilidade diferente de zero sem que estes sofram um recuo. Esta probabilidade, também conhecida como fator f é dada por:

$$f = \exp\left[\frac{-4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right] \quad \text{eq. 3.2}$$

onde λ é comprimento de onda do fóton e $\langle x^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio do núcleo emissor ou absorvedor.

Por ser uma distribuição de carga, o núcleo interage com os campos elétricos e magnéticos gerados pelos elétrons ao seu redor, originando as interações hiperfinas. Duas são interações elétricas (interação de monopolo e quadrupolo elétrico) e uma interação magnética (interação de dipolo magnético). Se a distribuição de cargas do ^{57}Fe for a mesma para o estado excitado $I=3/2$ e para o estado fundamental $I=1/2$, a energia eletrostática entre elétrons e núcleo será a mesma para ambos os estados. De fato o núcleo excitado de ferro é 0,1 % menor que o raio do núcleo no estado fundamental, o que causa uma energia de transição que depende da densidade eletrônica no núcleo. Assumindo no núcleo uma distribuição esférica de cargas, temos que a energia eletrostática entre núcleo com cargas Z e as cargas da sua vizinhança é dada por:

$$E = \int \rho_n(r) V(r) d\tau \quad \text{eq. 3.3}$$

onde $\rho_n(r)$ representa a densidade de carga nuclear e $V(r)$ o potencial Coulombiano gerado pelas cargas externas. É possível expandir a equação 3.3, obtendo:

$$E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle + \frac{e Q V_{zz}}{4 I (I - 1)} [3 m_I^2 - I(I - 1)] (1 + \eta^{2/3})^{1/2} \quad \text{eq. 3.4}$$

onde o primeiro termo tem origem na interação entre a carga nuclear e a carga externa que eventualmente penetra no núcleo (interação de monopolo elétrico). A carga nuclear é dada por $Ze^2 \langle r^2 \rangle$ e a carga externa é representada pela densidade de carga eletrônica no núcleo $|\psi(0)|^2$, ou seja, a densidade de elétrons s no interior do núcleo. Esta interação provoca um deslocamento dos níveis de energia nuclear, conhecido como deslocamento isomérico (isomer shift – IS).

Como cada nível tem um valor quadrático médio de raio nuclear, cada nível apresentará um deslocamento isomérico diferente. Portanto, o deslocamento isomérico depende do ambiente em que está o isótopo nuclear e do seu estado nuclear.

O raio gama emitido pela fonte não apresenta exatamente uma energia de 14,4 keV, pois tanto o estado fundamental como o estado excitado têm seus núcleos alterados por causa de deslocamento isomérico. Assim o raio gama é emitido com $E_0 + \Delta E_F$ onde ΔE_F é a diferença de energia dos estados 3/2 e 1/2. No absorvedor ocorre algo semelhante. Os níveis 3/2 e 1/2 estão separados por uma energia igual a $E_0 + \Delta E_A$.

Normalmente, fonte e absorvedor estão em ambientes diferentes, ou seja, apresentam diferentes valores para $|\psi(0)|^2$, a ressonância só ocorrerá se houver algum mecanismo capaz de compensar a diferença de energia $\delta = \Delta E_A - \Delta E_F$, Esta diferença de energia é dada por:

$$\delta = \frac{4}{3} \pi Z e^2 R^2 \{ |\psi(0)|^2_A - |\psi(0)|^2_F \} \left(\frac{\delta R}{R} \right) \quad \text{eq. 3.5}$$

onde δR é a diferença entre os raios nucleares do estado excitado e fundamental e δ representa o valor do deslocamento isomérico medido na EM. O espectro de ferro metálico a temperatura ambiente foi adotado como referência e seu centróide considera o zero de energia e os desvios são medidos em relação a ele.

O deslocamento isomérico (IS) diminui com o aumento da temperatura devido ao deslocamento Doppler de 2ª ordem relativístico.

O segundo termo da equação 4 resulta da interação entre o momento de quadrupolo nuclear (eQ) e o gradiente de campo elétrico (CGE) das cargas externas representado por V_{zz} , e pelo parâmetro de simetria, $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$.

Esta interação também conhecida como interação quadrupolar, desdobra parcialmente os níveis de energia nuclear, fazendo com que os níveis dependam do spin nuclear I e dos números quânticos magnéticos m_I .

A energia de interação quadrupolar é dada por:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I-1)] (1 + \eta^{2/3})^{1/2} \quad \text{eq. 3.6}$$

As contribuições importantes para o CGE são devido à rede, por causa das cargas dos íons e devido aos elétrons de valência do próprio isótopo Mössbauer, isto é:

$$V_{zz} = (V_{zz})_{\text{rede}} + (V_{zz})_{\text{valência}}$$

onde $(V_{zz})_{\text{rede}}$ é a contribuição da rede cristalina e $(V_{zz})_{\text{valência}}$ é a contribuição dos elétrons de valência.

Para minerais com Fe^{+2} em coordenação octaedral, a componente da rede cristalina será nula. A medida que as distorções no octaedro aumentam a interação quadrupolar diminui. Para os minerais com Fe^{+3} , também em coordenação octaedral, a componente dos elétrons de valência é praticamente inexistente, de modo que a interação quadrupolar aumentará à medida que as distorções no octaedro aumentarem.

O CGE de uma rede cristalina é nulo, de modo que um núcleo Mössbauer imerso nesta rede não estará submetido a uma interação quadrupolar.

A interação entre o momento de dipolo nuclear, μ , e o campo magnético produzido pelas cargas externas, H, origina o efeito Zeeman nuclear, também conhecido como desdobramento magnético hiperfino.

Neste trabalho, as análises Mössbauer foram realizadas à temperatura ambiente (295 K) e em nitrogênio líquido (115 K) utilizando um espectrômetro Mössbauer de aceleração constante (Wissel) que utiliza um multicanal (EG&Ortec – MCS) e um detector proporcional a gás. Utilizamos uma fonte (Dupont) de Co^{57} difundido em Rh com intensidade de 25 mCi que apresentou um deslocamento isomérico de -0,07 mm/s e

larguras de linha de 0,25 mm/s para os picos internos de um calibrador de ferro metálico que apresenta um único sexteto de campo hiperfino de 33 T. Todos os valores de IS apresentados no capítulo 4 desta dissertação são dados, como é usual, em relação ao ferro metálico, usado também para a calibração da escala de energia. O programa utilizado para o ajuste dos espectros Mössbauer da amostra foi o NORMOS (SITE e DIST) [61,62]. Este programa pode ser utilizado para sítios não equivalentes (SITE) e para uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos (DIST). A escolha de um deles depende da natureza da amostra dos espectros que serão analisados. O programa SITE é usado quando existem sítios bem definidos, ou ainda, quando a magnitude das interações hiperfinas nos sítios dos isótopos Mössbauer são da mesma ordem. O programa DIST é usado quando existe uma distribuição de sítios com alguma correlação entre seus parâmetros hiperfinos. Ele também permite ajustar os espectros que tenham mais de uma distribuição.

As duas variantes do programa utilizam duas entradas para iniciar o processo de ajuste: Uma entrada (*DATA- Namelist Data*) onde se especificam os parâmetros de controle dos dados que provêm do espectro, tais como, formato dos dados, velocidade máxima, número de canais e os parâmetros de controle do tipo de avaliação teórica que será usada como ajuste do espectro ou para comparação de um espectro teórico com o experimental. A outra entrada (*PARAM – Namelist Parameters*) é onde se indicam os parâmetros de controle das diferentes variáveis hiperfinas. De acordo com o tipo e método de ajuste, esta parte é diferente para SITE e DIST.

O programa SITE pode ajustar singletos, dubletos quadrupolares, sextetos ou octetos magnéticos. O programa DIST permite ajustar espectros com distribuições de parâmetros hiperfinos e adicionalmente podem ser incluídos até 5 sítios cristalinos.

Basicamente, esta técnica é utilizada na determinação das fases estruturais e magnéticas presentes na amostra e sua relação com a temperatura. Os fenômenos de ordem e desordem também podem ser medidos diretamente e comparados com a história térmica e as propriedades mecânicas da liga. Um estudo detalhado desta técnica pode ser encontrado na referência [63].

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentaremos os resultados obtidos utilizando as técnicas complementares de DSC, MEV, MET, DRX, EDS e EM, para a liga Fe₅₀Ni₅₀ produzida a partir de uma redução química ultra rápida dos respectivos sais de Fe²⁺ e Ni²⁺ em solução aquosa, bem como as discussões pertinentes.

4.1 – Análise por DSC

A figura 4.1 mostra a análise de DSC a uma taxa de aquecimento de 40 K/min da liga Fe₅₀Ni₅₀ recém preparada. A curva apresenta um pico exotérmico bastante largo iniciando em 469 K e terminando em 808 K com um máximo em 643 K. A escala vertical em miliwatts (mW) evidencia a pequena magnitude do processo térmico. O calor liberado foi de apenas 107 J/g e o processo é irreversível, pois nenhum efeito térmico foi observado no ciclo de resfriamento. Este pico extremamente alargado pode ser associado com o aumento no tamanho do cristalito, a um processo de percolação entre as partículas ou ainda com algum efeito de relaxação estrutural no material.

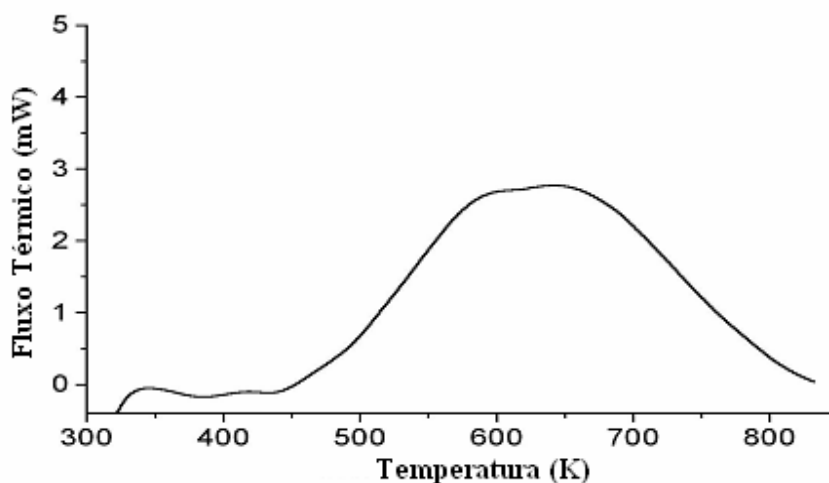


Figura 4.1 - DSC da amostra recém preparada.

4.2 – Análise das Micrografias Obtidas por Microscopia Eletrônica

Na figura 4.2 apresenta-se a micrografia obtida em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com aumento de 25000x da amostra recém preparada. Nesta micrografia pode-se observar que a amostra é formada por partículas esféricas individualizadas, porém, justapostas.

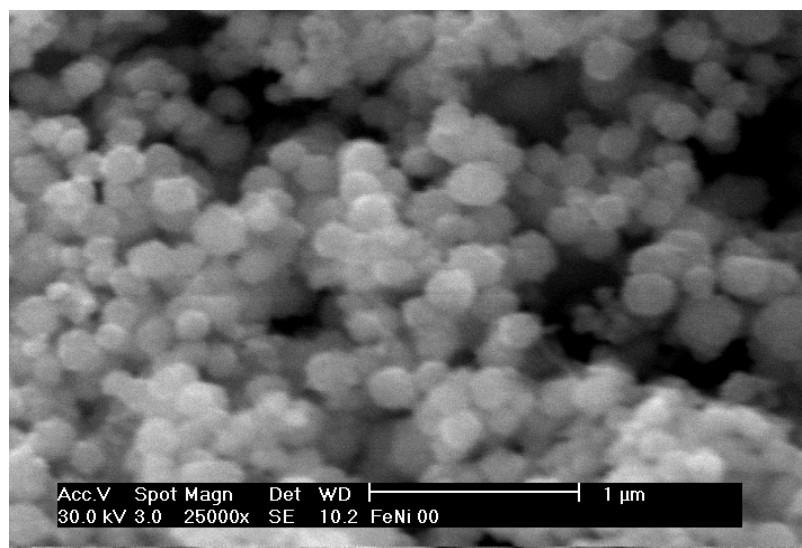


Figura 4.2 - Micrografia (MEV) da amostra recém preparada da liga.

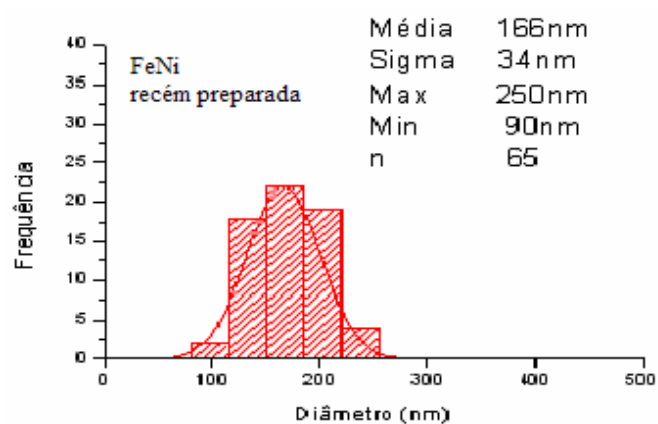


Figura 4.3 - Histograma da correspondente distribuição de tamanho da partícula obtido a partir da figura 4.2.

A partir da figura 4.2 estabelecemos um histograma com a distribuição dos diâmetros das partículas usando uma amostragem de 65 partículas, ou aproximadamente 70 % do total observado e através do ajuste com uma curva gaussiana obtivemos partículas com uma distribuição de diâmetros variando de 90 nm até 250 nm e um diâmetro médio de 166 ± 34 nm (fig. 4.3). Este comportamento é reforçado pela micrografia obtida em um microscópio eletrônico de transmissão (fig. 4.4), onde foi possível confirmar a morfologia esférica das partículas com uma variação de diâmetro de 25 nm até 250 nm e um diâmetro médio para a partícula de 96 ± 47 nm (fig. 4.5).

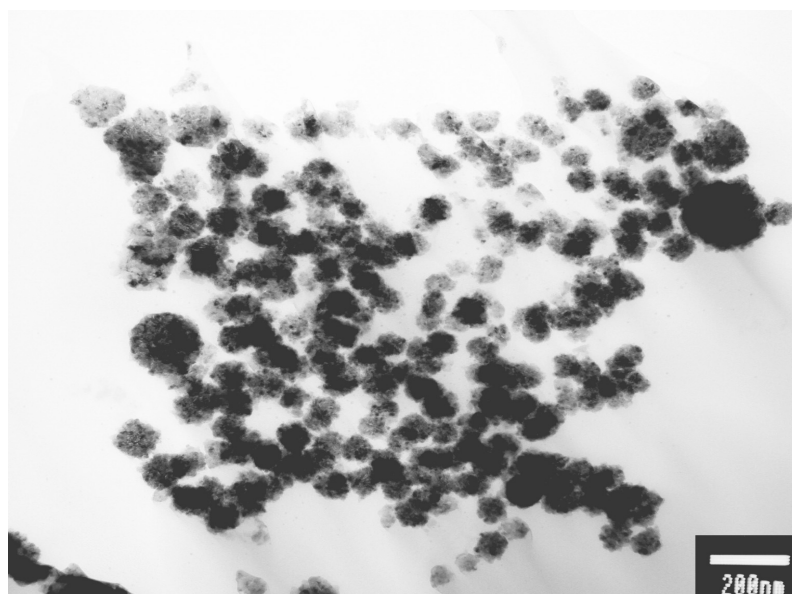


Figura 4.4 - Micrografia (MET) da amostra recém preparada da liga.

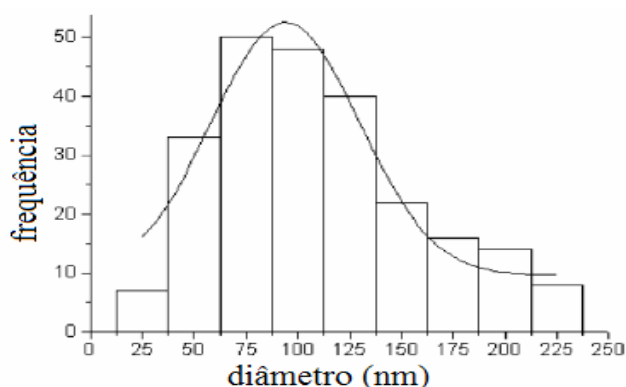


Figura 4.5 - Histograma da correspondente distribuição de tamanho da partícula obtido a partir figura 4.4.

Em uma micrografia MET com maior magnificação (fig. 4.6-a) observamos uma partícula individual mostrando que, de fato, cada partícula é nanoestruturada sendo composta por vários nanocristalitos (regiões escuras) apresentando diâmetros que variam de 10 nm a 20 nm envoltos por uma região interfacial de menor cristalinidade (regiões mais claras).

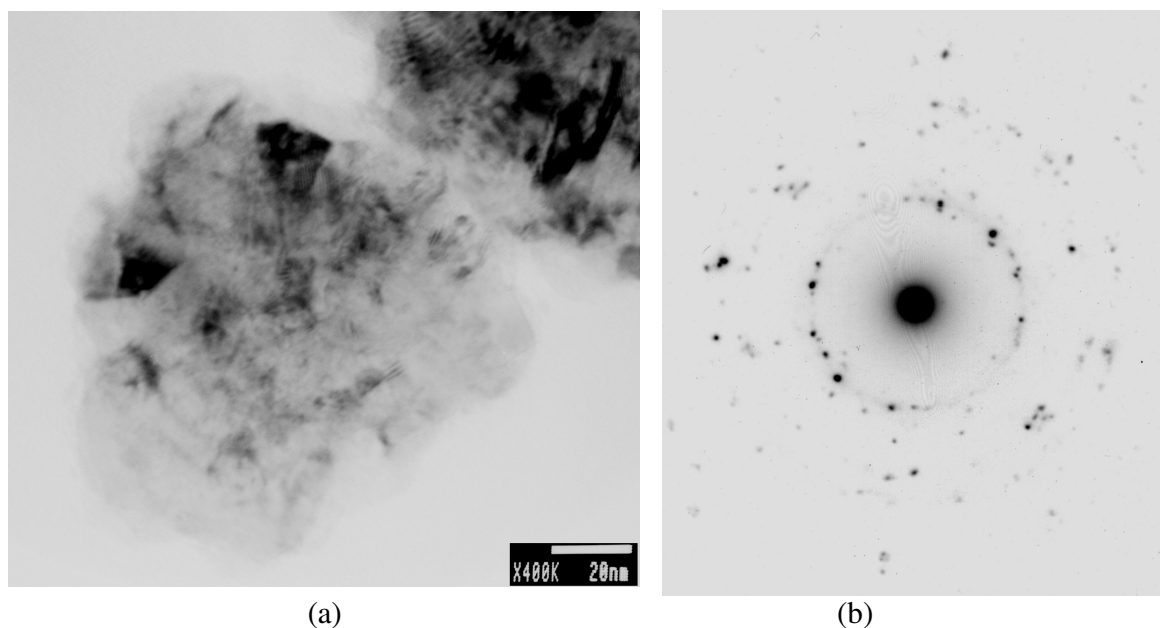


Figura 4.6 - (a) micrografia (MET) de uma partícula simples da amostra recém preparada e (b) padrão de difração de elétrons para a partícula apresentada em (a).

A imagem de difração de elétrons (fig. 4.6-b) para uma área selecionada de 200 Å, cujo centro é a partícula da figura 4.6-a, confirma o caráter policristalino da amostra onde o padrão de anéis observado se deve às diferentes orientações dos planos atômicos 111 e 200 de diferentes cristalitos. Estes resultados estão de acordo com a largura dos picos que serão observados nos difratogramas de raios-X.

Nas micrografias para a liga recém preparada foi observado, também, uma tendência das partículas em se manterem próximas e até mesmo unidas, provavelmente devido a uma interação magnética, mas ainda não ocorrendo uma percolação (estrutura na forma de colar) entre elas. Com o tratamento térmico da amostra a 673 K por 2 horas algumas partículas se apresentam percoladas de acordo com a micrografia MEV (fig. 4.7). O diâmetro da partícula após este tratamento térmico variou de 70 nm até 270 nm e o

diâmetro médio foi medido em 176 ± 45 nm, ou seja, se manteve praticamente o mesmo antes e depois do tratamento conforme histograma (fig. 4.8).

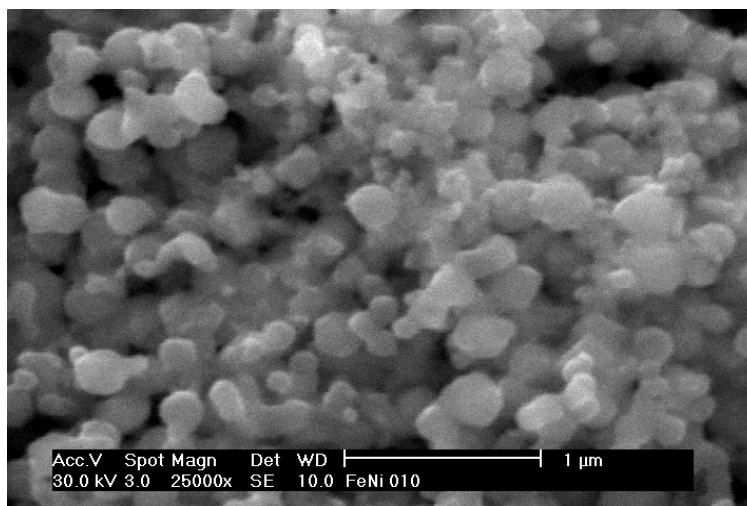


Figura 4.7 - Micrografia (MEV) para a liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ termicamente tratada a 673 K por 2 horas.

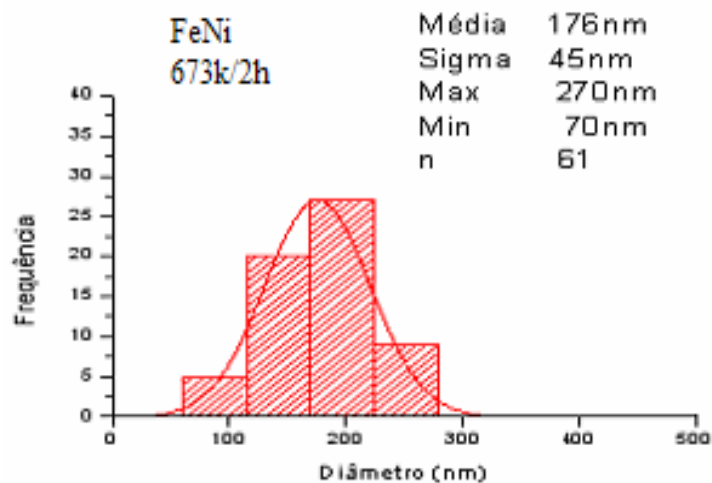


Figura 4.8 - Histograma da correspondente distribuição de tamanho da partícula para a liga tratada termicamente a 673 K por 2 horas.

Para a amostra termicamente tratada a 735 K por 3 horas (figura 4.9) a micrografia MEV mostra que as partículas já estão completamente percoladas formando uma estrutura de colares.

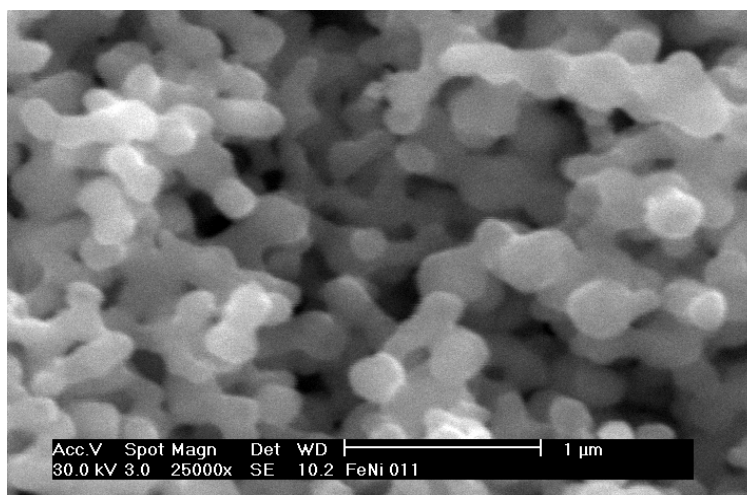


Figura 4.9 - Micrografia (MEV) para a liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ termicamente tratada a 990 K por 3 horas.

Esta evolução acontece ao mesmo tempo em que ocorre uma redução de uma fração do volume da região interfacial conforme resultado da análise de DSC. Esta percolação acontece na região interfacial entre partículas vizinhas, possivelmente devido à baixa cristalinidade e do aumento da difusividade atômica nesta região.

4.3 – Análise por EDS

A análise de EDS (fig. 4.10) indicou a estequiometria da liga como sendo $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ e também níveis de impurezas menores que 0,2 %, mostrando que a razão entre as concentrações dos metais em solução foi preservada no pó precipitado. O grau de pureza é aferido indiretamente quando confrontamos os resultados dessa técnica com os obtidos com a espectroscopia Mössbauer e raios-X.

Nesta análise, um pequeno pico de oxigênio que desaparece nas frações que sofreram tratamento térmico é atribuído a moléculas de água adsorvidas ou enclausuradas.

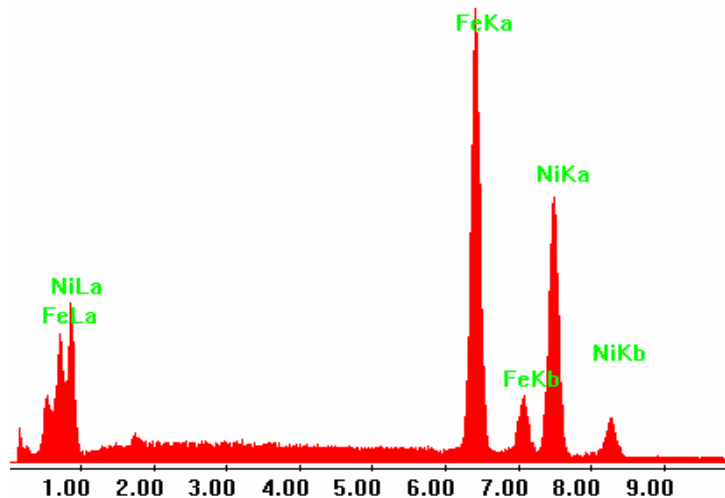


Figura 4.10 - Espectro por energia dispersiva para a liga recém preparada.

Usando a correlação entre campo hiperfino e concentração de Ni para o sistema Fe-Ni apresentado na figura 2.6 do capítulo 2, a estequiometria da nossa amostra está compatível com a liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$, confirmando a análise química por espectroscopia de energia dispersiva - EDS.

4.4 – Análise dos Difratomogramas de raios-X

A figura 4.11 apresenta o perfil de difração de raios-X para a amostra recém preparada. Estes picos são característicos de uma liga $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($0,10 < x < 0,65$ – micro ficha JCPDS número 23-0297) cristalina na fase (γ) fcc taenita quimicamente desordenada. São picos bastante largos como poderíamos esperar para um material nanoestruturado devido à forma e ao desordenamento estrutural do sistema.

Os picos associados ao ferro puro com uma estrutura bcc que seriam observados em torno de $2\theta = 44,4^\circ$, $65,0^\circ$ e $82,3^\circ$ ou ao níquel puro com uma estrutura fcc em torno de $2\theta = 44,4^\circ$, $51,8^\circ$ e $76,4^\circ$ [13,64] não são observados, indicando que não temos a presença dos metais Fe ou Ni segregados na amostra. Os picos menos intensos em $2\theta \sim 78^\circ$ são atribuídos à presença de um óxido misto de FeNi (possivelmente um spinel de FeNi).

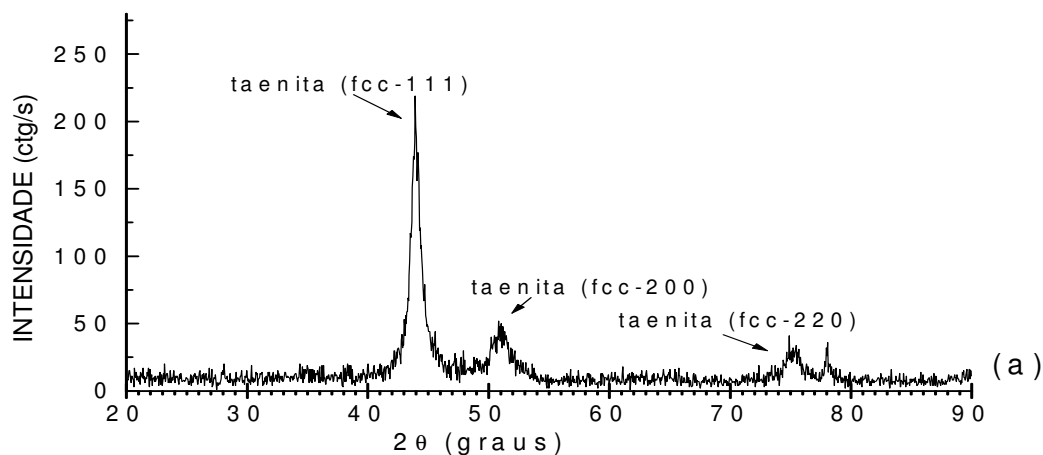


Figura 4.11 - Padrão de difração de raios-X da amostra recém preparada da liga.

Este óxido deve estar segregado não comprometendo a estequiometria final da liga e pode ter sua origem após a sua precipitação, nos processos de lavagem, filtragem e secagem da amostra, já que todo o processo é realizado em meio aquoso e com exposição ao ar. Quando o experimento de reprodução da liga é repetido, sua proporção varia levemente. Vários testes foram feitos na tentativa de eliminá-lo, mas não obtivemos sucesso.

Na análise da amostra que passou por um tratamento térmico a uma temperatura de 673 K por 2 horas (fig. 4.12), observamos um significativo estreitamento na largura das linhas dos picos associados à fase γ desordenada (taenita), provocado pelo aumento no tamanho do cristalito como sugere a análise de DSC.

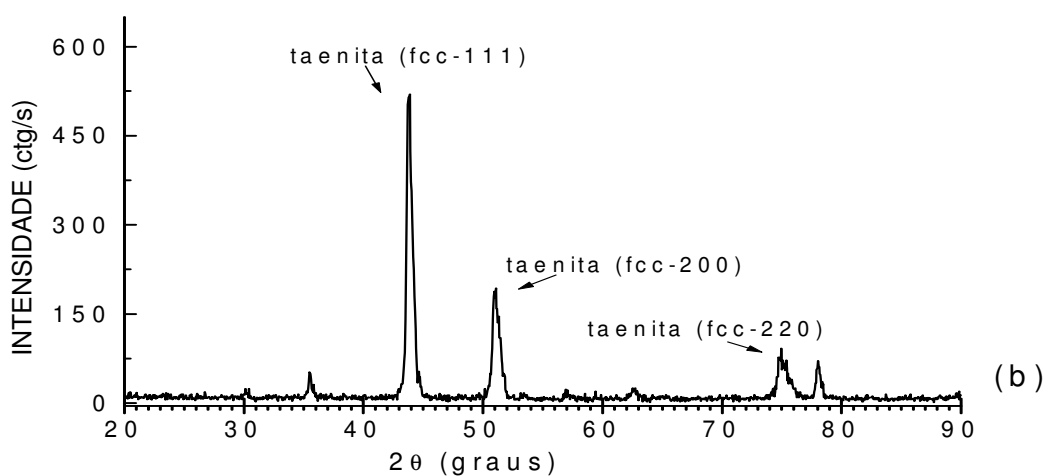


Figura 4.12 - Padrão de difração de raios-X da amostra após tratamento térmico a 673 K por 2 horas.

Utilizando a equação de Scherrer apresentada no capítulo anterior, com base na largura do pico a meia altura (FWHM) para os picos correspondentes aos planos 111 e 200, fizemos uma estimativa do diâmetro médio do cristalito em torno de 15 nm para a amostra recém preparada e em torno de 30 nm para a amostra termicamente tratada a 673 K por 2 horas. Os diâmetros dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer estão de acordo com os resultados obtidos através da análise por microscopia eletrônica. Os sinais de baixo ângulo são artefatos da medida de DRX. Como as medidas foram realizadas em momentos e com quantidades de amostra diferentes, estes picos não estão presentes no difratograma da amostra recém preparada.

4.5 - Análise dos Espectros Mössbauer

A figura 4.3 apresenta o espectro Mössbauer para a liga recém preparada medido a 295 K (fig. 4.13-a) e 115 K (fig. 4.13-b). Os parâmetros medidos estão listados na tabela 4. Neste espectro é observada a presença de três espécies Mössbauer:

A primeira é um sexteto magnético de linhas muito alargadas cuja distribuição de campo hiperfino também é larga (largura de linha a meia altura $\Gamma = 3,9$ T a 295 K) e assimétrica ($\langle B_{hf} \rangle \neq B_{hf}$ – tabela 4) como esperado para um sistema altamente desordenado química e estruturalmente confirmando os resultados de microscopia eletrônica e difração de raios-X. A 295 K o campo hiperfino médio ($\langle B_{HF} \rangle$) é de 29,5 T e o valor mais provável de (B_{hf}) é 30,5 T, o deslocamento isomérico $\langle IS \rangle$ é - 0,02 mm/s e o desdobramento quadrupolar QS é igual a 0,00 mm/s. O campo hiperfino mais provável (B_{hf}) aumenta para 34,0 T quando a temperatura é reduzida para 115 K.

Este aumento em B_{hf} é muito grande para ser atribuído simplesmente ao aumento da magnetização por diminuição de temperatura e pode ser atribuído a uma conhecida transformação martensítica (fase em baixa temperatura) em temperaturas próximas a 111 K como já observado no sistema FeNi cristalino, aumentando o valor do campo hiperfino entre 4 e 5 Teslas [64].

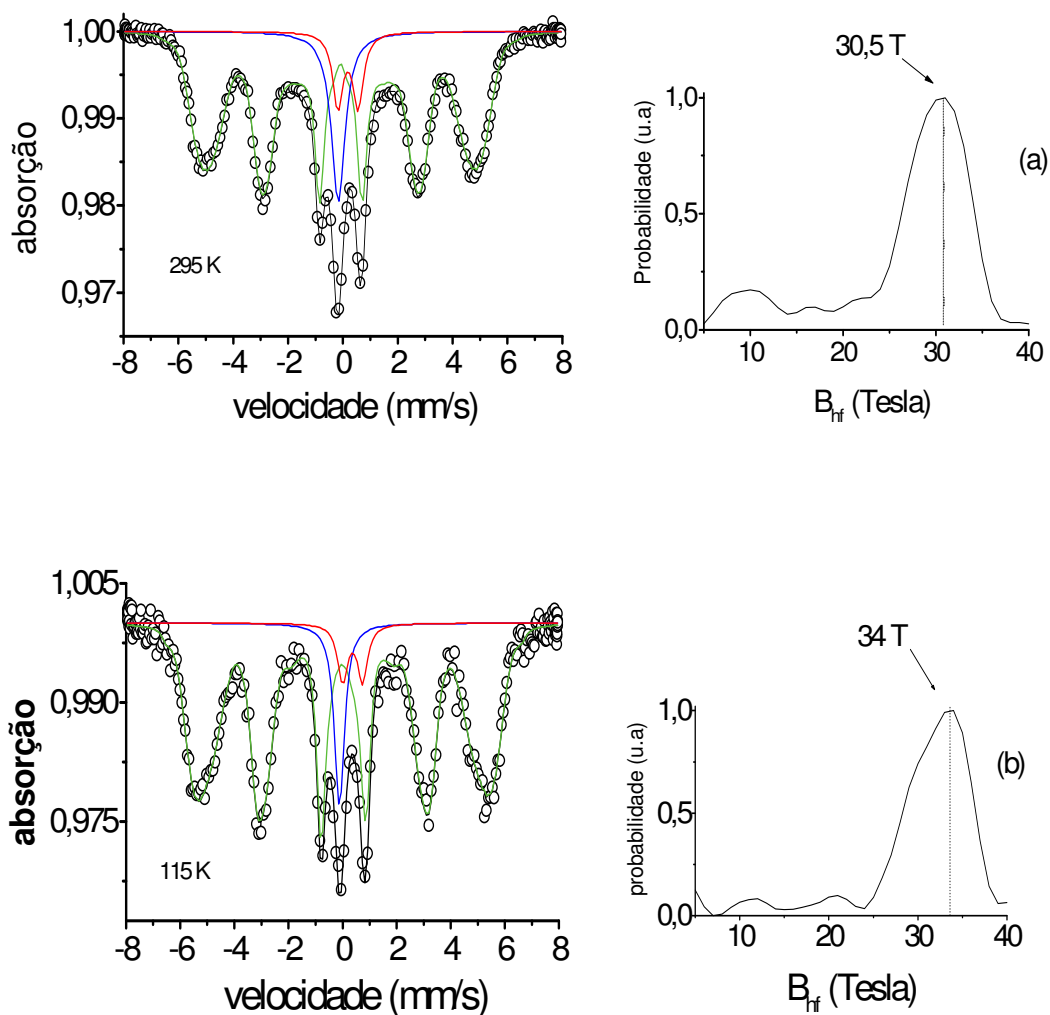


Figura 4.13 - Espectro Mössbauer e sua correspondente distribuição de campo hiperfino para (a) a amostra recém preparada da liga medido a 295 K e (b) amostra recém preparada medido a 115 K.

A transformação martensítica pode ser definida como uma transformação de fase no estado sólido ausente de difusão, resultado de um movimento coordenado e/ou cooperativo entre os átomos da fase matriz, inferior ao parâmetro de rede e que mantém uma estreita correspondência de reticulado entre a fase matriz e a fase resultante, porém, agora, com uma nova estrutura cristalina.

Todos esses parâmetros Mössbauer são característicos da fase taenita (tabela 3) fcc ferromagnética quimicamente desordenada [36].

Tabela 3 - Parâmetros Mössbauer da liga FeNi (taenita) obtida por diferentes métodos [36].

método de obtenção \ amostra	Fase taenita desordenada		
	B _{hf} (T)	IS (mm/s)	Área (%)
Mecano-síntese 90 horas	31	-0,09	80
Bombardeamento com íons	30	-0,04	41
Meteorito Santa Catarina	30	-0,03	12

A segunda espécie é uma linha simples (singlete), ocupando 10% da área total do espectro, com deslocamento isomérico (IS) igual a $-0,13$ mm/s a 295 K e igual a $-0,05$ mm/s a 115 K que pode ser associada a uma fase paramagnética rica em ferro fcc que pode coexistir com a fase fcc ferromagnética em uma concentração de 50 % *at.* Ni [33]. A área de absorção da linha central se manteve constante com a diminuição da temperatura. Em partículas ultrafinas de amostras magneticamente ordenadas, a magnetização e, portanto, o campo hiperfino, podem flutuar fortemente por causa da excitação térmica. Em nanopartículas magnéticas, há um diâmetro crítico dado por $2A^{1/2}/M_S$ (A = constante de *exchange* e M_S = magnetização de saturação) para o qual as partículas são consideradas um monodomínio magnético, com os momentos magnéticos constituintes alinhados em uma única direção espacial. Portanto, o momento magnético total da nanopartícula é a soma de todos os momentos atômicos constituintes [65]. Desta forma, uma partícula monodomínio possui um momento da ordem de 1000 a 10000 vezes maior do que os momentos magnéticos dos átomos constituintes. Assim, neste modelo, as nanopartículas não-interagentes se comportam como um único e grande momento magnético que flutua termicamente com um tempo de relaxação dado pelo modelo de Néel-Brown [66,67].

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right)$$

onde τ_0 é o tempo associado à frequência de tentativas ($\tau_0 = 2\pi/f$) de vencer a barreira de energia para a inversão da direção do momento magnético de relaxação característico que varia entre 10^{-9} e 10^{-12} s, enquanto E_B é a barreira de energia de anisotropia (no caso uniaxial, entre os mínimos de energia localizados entre 0° para 180° com relação ao eixo de

fácil magnetização). A barreira de energia é proporcional ao volume da partícula: $E_B = K_{\text{eff}}V$, onde K_{eff} é a constante de anisotropia efetiva do sistema. Se o momento magnético for detectado por uma determinada técnica que tem um tempo característico de medida τ_m maior do que o tempo de relaxação do sistema, então este apresentará um comportamento similar ao paramagnético, mas devido ao alto valor do momento da partícula, o que leva a uma alta susceptibilidade, este estado é denominado superparamagnético. Caso $\tau_m < \tau$, então o sistema se encontra no estado bloqueado. A temperatura onde o $\tau_m = \tau$ é denominado de temperatura de bloqueio sistema passa ao estado bloqueado é denominada de temperatura de bloqueio (T_B), para a qual, abaixo dela, o sistema se encontra no estado bloqueado.

Esta hipótese, porém, não foi confirmada, pois com a diminuição da temperatura, a flutuação dos spins que deveria diminuir, aparecendo no espectro Mössbauer como um alargamento na linha central ou mesmo como uma evolução para uma fase sexteto com a diminuição da área do singleto não foi observada.

A terceira espécie Mössbauer, na figura 4.13-a, é um dubleto que ocupa 8 % da área total do espectro e que após o tratamento térmico a 673 K por 2 horas em atmosfera parcialmente redutora desaparece. Este dubleto é associado a um óxido misto de FeNi subproduto formado durante o processo de lavagem e secagem da amostra. Com a diminuição da temperatura para 115 K, sua área inicialmente em 8% a 295 K diminui para 3,5% ao mesmo tempo em que a área da taenita aumenta de 82% para 86,5%. Este comportamento indica que o dubleto associado ao óxido é parcialmente transformado em um sexteto magnético que se superpõe ao sexteto da taenita. Este é um comportamento típico de um óxido superparamagnético cujo tamanho do grão é inferior a 50 nm [63].

O sexteto da taenita na amostra termicamente tratada a 673K/2h (fig. 4.14) mostra uma distribuição de campo hiperfino simétrica ($\langle B_{\text{hf}} \rangle = B_{\text{hf}} = 30,5$ T) e uma distribuição mais estreita com largura a meia altura $\Gamma = 2,2$ T (tabela 1) indicando uma fase mais ordenada estruturalmente. Este aumento no ordenamento local está de acordo com o fluxo de calor exotérmico observado na análise DSC e com o aumento no tamanho do cristalito observado na análise por XRD. Entretanto, esse sexteto ainda corresponde à fase fcc taenita $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ química e estruturalmente desordenada, facilmente distinguível por espectroscopia Mössbauer [24] da fase fcc tetrataenita quimicamente ordenada. A fase quimicamente

ordenada tetrataenita presente nos meteoritos apresenta uma leve distorção na estrutura cúbica dos átomos de ferro na liga FeNi que seria evidenciada por um maior valor de quadrupolo.

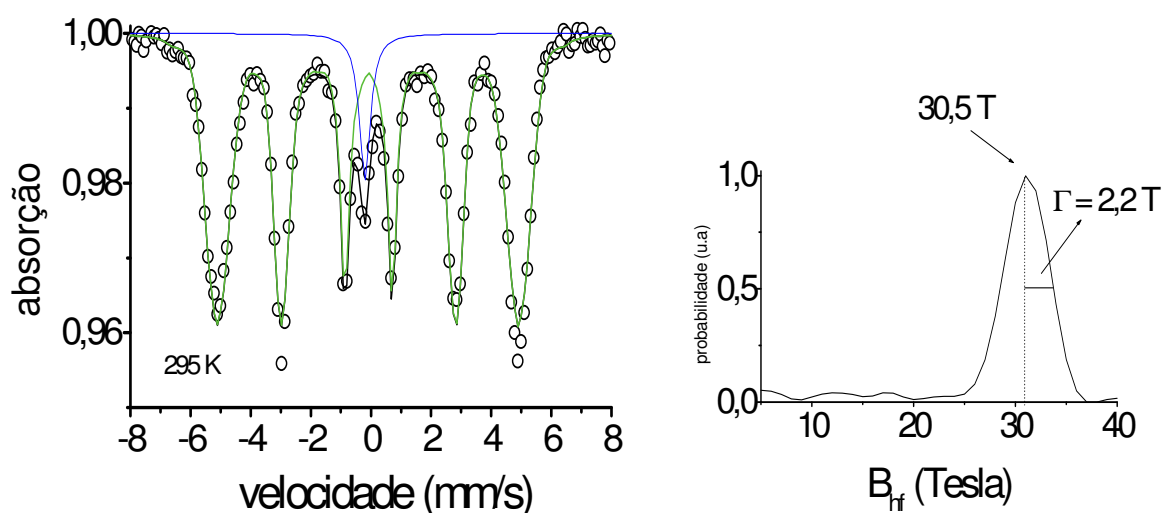


Figura 4.14 - Espectro Mössbauer medido a 295 K da amostra recém preparada da liga após tratamento térmico a 673 K por 2 horas.

Tabela 4 - Parâmetros do ajuste do espectro Mössbauer para a liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ na forma de partículas ultrafinas. (*) corresponde ao valor médio do IS obtido na distribuição.

AMOSTRA	TEMP. (K)	FASE	B_{hf} (T)	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	Γ (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	ÁREA (%)
$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ recém preparada	295	Taenita	30,5	29,5	3,9	- 0,02*	0,00	82
		Singleto	-	-	-	- 0,13	-	10
		óxido	-	-	-	0,35	0,74	8
$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ recém preparada	115	Taenita	34,0	32,8	3,5	0,09*	0,00	86,5
		Singleto	-	-	-	- 0,05	-	10
		Óxido	-	-	-	0,43	0,74	3,5
$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 673/2h	295	Taenita	30,5	30,5	2,2	- 0,02*	0,00	94
		Singleto	-	-	-	- 0,13	-	6

A fase paramagnética associada ao singleto (fig. 4.13-a) apresenta o mesmo IS para a amostra recém preparada e para a amostra termicamente tratada. Sua área de absorção passa de 10% para 6% com o tratamento térmico (fig.4.14). Nós acreditamos que esta

aparente diminuição na área de absorção da linha central acontece devido ao aumento do fator- f do sexteto da taenita termicamente tratada a 673 K por 2 horas.

Os resultados de difração de elétrons e microscopia eletrônica de transmissão confirmam a natureza nanoestruturada da liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ recém preparada em concordância com as larguras de picos observadas nos difratogramas de raios-X e pela distribuição de campo hiperfino obtido por espectroscopia Mössbauer. O tamanho do cristalito obtido com a equação de Scherrer de 15 nm para a amostra recém preparada também está de acordo com os tamanhos observados nos resultados de microscopia eletrônica.

A obtenção destas partículas nanométricas pode ser compreendida através do modelo de LaMer (fig. 4.15). Com a rápida adição dos reagentes ao meio de reação ocorre a formação simultânea de um grande número de núcleos e a concentração dos íons metálicos na solução cai abaixo da linha limite de nucleação. Isto significa que a etapa de nucleação é bastante rápida e que todos os núcleos são formados de uma só vez, seguido da etapa de crescimento por difusão sobre os núcleos já formados [40].

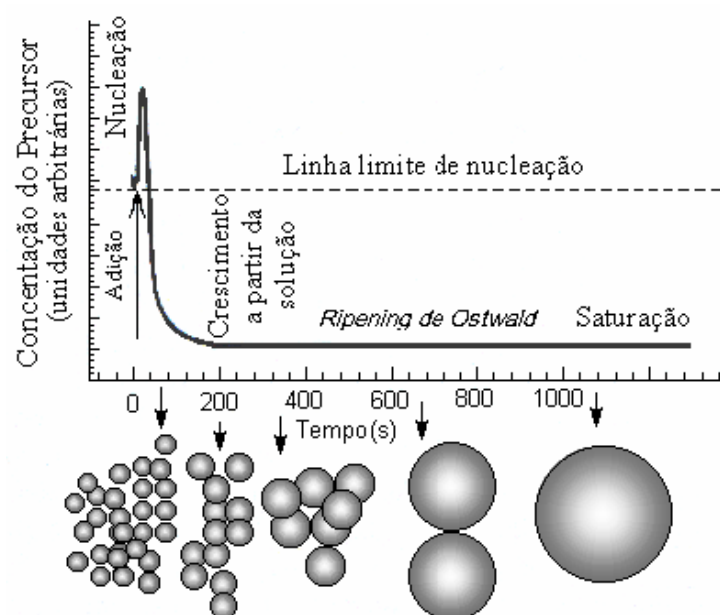


Figura 4.15 – Esquema mostrando as etapas de nucleação e crescimento durante a formação de um sólido [40].

A obtenção de nanopartículas aglomeradas e com uma razoável distribuição de diâmetros é provocada pela não utilização de um agente protetor, como um surfactante, na solução.

Com o tratamento térmico realizado na amostra, observamos que o diâmetro médio dos cristalitos aumenta enquanto ocorre uma redução na fração do volume da sua região interfacial. Isto está de acordo com o que foi observado nos dados de EM, DSC e DRX, indicando que o processo de percolação acontece através da região interfacial das partículas vizinhas.

5- CONCLUSÕES

Neste trabalho, nós produzimos a liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ utilizando a técnica de redução química ultra rápida dos respectivos sais metálicos em uma solução aquosa a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando a hidrazina hidrato como agente redutor. O precipitado na forma de um pó preto de elevada pureza ($> 99,8\%$) se apresentou com a mesma estequiometria da relação entre as concentrações dos íons metálicos em solução. A segregação de Ni ou Fe não foi observada.

A liga é composta de partículas esféricas com diâmetro médio da ordem de 100 nm e cada uma destas partículas consiste de alguns nanocristalitos e uma predominante região interfacial. O tamanho estimado do cristalito na amostra recém preparada foi de 15 nm por DRX e de 10 a 20 nm por MET. Observamos uma significativa variação no diâmetro médio das partículas, o que significa que o método de redução ultra rápida, sem a utilização de um agente passivante, não permitiu um maior controle sobre o tamanho da partícula.

Na liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ foi identificada a fase γ_2 - fcc ferromagnética associada a uma fase química e estruturalmente desordenada (taenita) e uma fase γ_1 paramagnética pobre em níquel. Com o tratamento térmico, aconteceu uma percolação de partículas esféricas em uma estrutura de colares com o simultâneo crescimento do cristalito a partir da região interfacial. Esperamos que esta técnica possa formar materiais com altos coeficientes de difusão quando comparados aos coeficientes de difusão das ligas obtidas por fusão.

Os resultados obtidos em nossa análise são os mesmos obtidos para as ligas de FeNi, formadas por outros trabalhos apresentados na literatura.

O processo se mostrou bastante sensível às variações nos parâmetros concentração, temperatura e pH, tornando a sua reprodutibilidade bastante elaborada.

A partir deste trabalho a utilização do método de redução química ultra rápida já foi utilizado em nosso laboratório para a produção de ligas $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ em outras faixas de composição, onde a estequiometria da liga também se manteve a mesma dos íons metálicos na solução.

Uma sugestão para outros trabalhos seria o estudo desta técnica aplicada a outros sistemas e também de processos que permitam um maior controle sobre o tamanho das partículas formadas a partir de variações na concentração dos íons metálicos na solução.

BIBLIOGRAFIA

- [1]- R. Prozorov, Y. Yeshurun, T. Prozorov, A. Gedanken; *Phys Rev. B*, **59** (1999), p. 6956.
- [2]- H. Gleiter; *Acta Mater.*, **48** (2000), p. 1.
- [3]- L. B. Hong, B. Fultz; *J. Appl. Phys.*, **79** (1996), p. 3946.
- [4]- B. Liu, R. Huang, Wang, H. M. Widatallah, H. Liu, J. Zang, J. Liu; *J. Appl. Phys.*, **85** (1999), p. 1010-1013.
- [5]- Q. A. Panyhust, *J. Physics D*, **36** (2003), p.167.
- [6]- J. L. Dermann, D. Floranz; *Advanced Chemical Materials*, **98** (1997), p. 283.
- [7]- S. Kumar, K. Roy, K. Maity, T. P. Sinha, D. Banerjee, K. C. Das, R. Bhattacharya; *Phys. Stat. Sol. A*, **167** (1998), p. 175.
- [8]- S. U. Jen, S. P. Shieh, S. S. Liou; *J. Magn. Magn. Mat.*, **147** (1995), p. 49.
- [9]- Yu. V. Baldokhin, V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, G. A. Kochetov, Yu. A. Pustov; *J. Magn. Magn. Mat.*, **203** (1999), p. 313.
- [10]- V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekhov, Yu. V. Baldokhin; *NanoStructured Materials*, **12** (1999), p. 139.
- [11]- E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala; *J. Magn. Magn. Mat.*, **208** (2000), p. 221.
- [12]- Yu. Petrov, E. A. Shafranovsky, Yu. V. Baldokhin, G. A. Kochetov; *J. Appl. Phys.*, **79** (1999), p. 7001.
- [13]- A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J.M. Greneche; *Cataysis today*, **13** (2006), p. 235.
- [14]- Y. V. Baldokhin, P. Y. Kolotyarkin, Y. I. Petrov, E. A. Shafranovsky; *Phys. Lett. A*, **189** (1994), p. 137.
- [15]- H. Franco, H. Rechenberg; *J. Phys. F: met. Phys.*, **15** (1985), p. 719.
- [16]- F. O. Schumann, R. F. Willis, K. G. Goodman, J. G. Tobin; *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997), p. 5166.
- [17]- J. W. Freeland, I. L. Grigorov, S. C. Walker; *Phys. Rev. B*, **57** (1998), p. 80.

- [18]- B. Schirmer, M. Wuttig; *Phys. Rev. B*, **60** (1999), p. 945.
- [19]- X. G. Li, A. Chiba, S. Takahashi; *J. Magn. Magn. Mat.*, **170** (1997), p. 339.
- [20]- Enio Lima Jr, Valderes Drago, Paulo F.P. Fichtner, Paulo H.P. Domingues; *Solid State Communications*, **128** (2003), p. 345.
- [21]- I. Capek, *Advances in Colloid and Interface Science*, **110** (2004), p. 49.
- [22]- S. F. Moustafa, W. M. Daoush; *J. Materials Processing Technology*, **181** (2007), p. 59.
- [23]- J. M. Vargas, R. D. Zysler; *Nanotechnology*, **16** (2005), p. 1474.
- [24]- R. B. Scorzelli; *Hyperfine Interactions*, **110** (1997), p. 143.
- [25]- citado: M. van Schilfgaarde, I. A. Abrikosov, B. Johansson; *Nature*, **400** (1999), p. 46.
- [26]- V. L. Moruzzi; *Phys. Rev. B*, **41** (1990), p. 6939.
- [27]- E. Lima Jr, V. Drago; *J. Magnetism and Magnet Materials*, **280** (2004), p. 251.
- [28]- O. Kubaschewsk; "Iron Binary Phase Diagrams". Springer Verlag, 1982.
- [29]- P. Leech, C. Sykes; *Philos. Mag.*, **27** (1939), p.742.
- [30]- M. Z. Dang, D. G. Rancourt; *Phys. Rev.B*, **53** (1996), p. 2291.
- [31]- J. Danon, R. B. Scorzelli, I. S. Azevedo, W. Curvello, J. F. Albertsen, J. M. Knudsen; *Nature*, **281** (1979), p. 469.
- [32]- R. B. Scorzelli, J. Danon; *Physica Scripta*, **32** (1985), p. 143.
- [33]- C. W. Yang, D. B. Williams, J. I. Goldstein; *J. Phase Equil.*, **17** (1996), p. 522.
- [34]- B. Liu, R. Huang, J. Wang, H. M. Widatallah, H. Lu, J. Zang, J. Liu; *J. Appl. Phys.*, **85** (1999), p. 1010.
- [35]- D. G. Rancourt, R. B. Scorzelli; *J. Magn. Magn. Mat.*, **150** (1997), p. 30.
- [36]- Enio Lima Jr, Tese de Doutorado –UFSC (2004)
- [37]- R. Suryanarayanan Iyer, S. M. L. Sastry; *Acta Mater.*, **47** (1999), p. 3079.
- [38]- M. D. Baró, Yu. R. Kolobov, I. A. Ovid'ko, H. E. Schaefer, B. B. Straumal, R. Z. Valiev, I. V. Alexandrov, M. Ivanov, K. Reimann, A. B. Reizis, S. Suriñach, A. P. Zhilyaev; *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **2** (2001), p. 1.
- [39]- S. V. Divinski, L. N. Larikov; *Defect and Diffusion Forum*, **143-147** (1997), p. 1469.

- [40]- C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi; *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30** (2000), p. 545.
- [41]- C. R. Vestal, R. J. Zang; *Int. J. of Nanotechnology*, **1** (2004), p. 240.
- [42]- Cécilie Duhamel, Yannick Champion, Marcel Tencé, Michael Walls - *Journal of Alloys and Compounds*, **393** (2005), p. 204.
- [43]- Xiaobo S., Huangui Z., Zhiping Y., Yongchun Z., Anlian P.; *J. Materials Science*, **38** (2003), p. 4581.
- [44]- L. B. Hong, B. Fultz; *J. Appl. Phys.*, **79** (1996), p. 3946.
- [45]- Y. V. Baldokhin, P. Y. Kolotyrykin, Y. I. Petrov, E. A. Shafranovsky; *Phys. Lett. A*, **189** (1994), p. 137.
- [46]- S. Kumar, K. Roy, K. Maity, T. P. Sinha; D. Banerjee, K. C. Das, R. Bhattacharya; *Phys. Stat. Sol. (a)*, **167** (1998), p. 175.
- [47]- T. Sugimoto: *Fine Particles: Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth*. New York Marcel Dekker, 2000.
- [48]- Th. F. Tadhros: *Solid/Liquid Dispersions*. London: Academic Press, 1987.
- [49]- G. Vian, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet; *Solid State Ionics*, **84** (1996), p. 259.
- [50]- D. J. Shaw: *Introdução a Química dos Colóides e de Superfície*, São Paulo: Ed. USP, 1975
- [51]- A. F. Schmeckenbecher; *J. Electrochem. Soc.*, (1966), p. 778.
- [52]- A. F. Schmeckenbecher; *J. Electrochem. Soc.*, (1971), p. 905.
- [53]- Enio Lima Jr, *Dissertação de mestrado – (2000) UFSC*.
- [54]- D. K. Simpson; *Met. Fin.*, **83** (1985), p. 57.
- [55]- Y. S. Chang, I. J. Hsieh; *Plating. Surf. Fin.*, **77** (1990), p. 52.
- [56]- Djokic S. S.; *J. Eletrochem. Soc.*, **144** (1997), p. 2358.
- [57]- B. D. Cullity; *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
- [58]- Apostila: *Microscopia Eletrônica de Varredura*, Ana Maria Maliska, LCMAT - UFSC
- [59]- Apostila: *Microscopia Eletrônica de Transmissão*, Ângelo Fernando Padilha, Edusp.
- [60]- Volmir Antonietti, *Dissertação de Mestrado – (2000) UFRGS*.
- [61]- R. A. Brand, *Internal Report, Angwandte Physik, University Dusberg*, 1987.
- [62]- R. A. Brand, *G. Le Caer, Nuclear Instruments & Methods B*, 1988.

- [63]- N. N. Greenwood and T. C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd, London, 1971.
- [64]- E. Lima Jr. and V. Drago; *phys. stat. sol. (a)*, **187** (2001), p. 119.
- [65]- R. C. O’Handley; Modern Magnetic Materials. New York: Wiley & Sons (2000).
- [66]- L. Néel; *Ann. Geophys.*, **5** (1949), p. 99.
- [67]- W. F. Brown Jr.; *Phys. Rev*, **130** (1963), p. 1677.

APÊNDICE A

Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 14 (2002), p. 51-56

Chemical Synthesis and Characterization of a Nanometric Fe₅₀Ni₅₀ Alloy

R. Bolsoni, V. Drago* and E. Lima Jr.

Departamento de Física
Universidade Federal de Santa Catarina
88040-900 Florianópolis - Brazil
(*) corresponding author: vdrago@fisica.ufsc.br

Keywords: Fe₅₀Ni₅₀, taenite, ultra fine particles, nanometric Fe-Ni alloys, autocatalytic chemical reduction, chemical coprecipitation.

Abstract. A high purity Fe₅₀Ni₅₀ nanometric alloy was synthesized by ultra rapid autocatalytic chemical reduction of the corresponding transition metal ions in an aqueous solution. The ratio of metal concentration in solution is preserved in the precipitated powder alloy and no metal segregation has been detected. The alloy was characterized as a chemically and structurally disordered taenite phase with a crystallite size of ~ 10 nm. A thermal treatment of 673 K/2h produce a structural relaxation with a significant shrinkage in the XRD and Mössbauer lines and a exothermic flow in the DSC signal; the crystallite size increases to 30 nm while the mean particle size remains the same at ~180 nm.

Introduction

Nanostructured materials are microstructurally heterogeneous materials formed by two distinct phases; the first one consists of blocks of crystallites with dimensions in the order of a few nanometers where there is a tendency to preserve the structure of the bulk material; the second one is formed by the region between adjacent blocks called the interfacial region or boundary region; this is a metastable region with a high concentration of defect centers [1,2]. It is this inherently heterogeneous structure on a nanometer scale that is crucial for many of their properties and for this reason different sample preparation methods can result in different physical properties of the formed material [3,4].

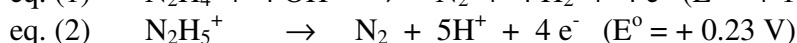
The Fe-Ni alloys are used industrially for having high saturation magnetization, low coercivity and good anticorrosion properties. This system also presents a rich phenomenology such as the Invar [5] and Permalloy [6] properties. In order to extend even more these kinds of properties, recent literature presents various methods for the production of nanometric Fe-Ni alloys such as: mechanical alloying [7-10], thermal evaporation [11], decomposition of the organic metal salts [12], electrodeposition [13-15] and metal-plasma reaction [16] among others.

In this work we have synthesized a high purity Fe₅₀Ni₅₀ alloy by ultra rapid chemical reduction of the corresponding transition metal ions in aqueous solution. The precipitated nanometric powder formed by this ultra rapid process maintain the same stoichiometry of the metal ions in the original solution. As we know this is the first time that this method is reported. The formed alloy was characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (XRD), Mössbauer Spectroscopy (MS) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Experimental procedure

The chemical deposition solution was chosen to be as simple as possible. We have discarded the most commonly used reduction agents such as borohydride or sodium hypophosphite due to the contamination of the alloy by boron or phosphorus. Instead we preferred to use hydrazine (N_2H_4) because it can act as a powerful metal reductant where nitrogen and hydrogen gases are the only by-products of the reaction, an important consideration when impurities are to be minimized.

Hydrazine is a much better reducing agent under alkaline conditions (eq. 1) compared to acid conditions (eq. 2) as indicated by their standard redox potentials (E°):



The free Gibbs energy is $\Delta G = -447.76 \text{ KJ/mol}$ for eq (1) and -88.78 KJ/mol for equation (2) [17,18]. For these reasons we preferred to carry out reduction in alkaline conditions. The chemical solution we used consisted of 1.631 g (or 8.2 mM) of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ plus 1.948 g (or 8.2 mM) of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolved in 5 ml of distilled and de-ionized water ; to this solution a second one composed of 2.5 ml (or 52 mM) hydrazine hydrate ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) plus 7 ml of 20% NaOH was added. The initial pH was 13.0 and the temperature was maintained at 353 K in a thermal bath. Immediately a very rapid expansion (by a factor of ten in volume) with an extremely high gas evolution and precipitation of fine black particles occurred; in a few seconds the gas evolution dropped and after one minute the reaction appeared to have been completed. We are calling this process catastrophic precipitation.

The final pH was 11.5; the black powder was collected in a filter paper and washed with distilled water until neutral pH; then it was rinsed with pure acetone to remove water and finally dried for two days in vacuum ($\sim 100\text{mTorr}$). Chemical tests in the filtrate have detected the absence of metal ions. Atomic absorption and microprobe analysis of the powder both gave a $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ stoichiometry with impurity levels less than 0.2 % showing that the metal concentration ratio of the solution was preserved in the precipitated powder. No iron or nickel segregation was observed by microprobe analysis.

The DSC measurements were made in a Shimadzu – 50 calorimeter in a fluxing nitrogen atmosphere. The XRD diffraction was performed in a Philips X'PERT diffractometer in the Θ -2 Θ geometry using a $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ $\text{K}\alpha_1$ Cu monochromatic radiation. The obtained XRD profiles were analyzed with the Philips PC-Identify software. The Mössbauer spectra were obtained at 295 K and 115 K using a Wissel instrument in the constant acceleration mode with transmission geometry where the Du Pont

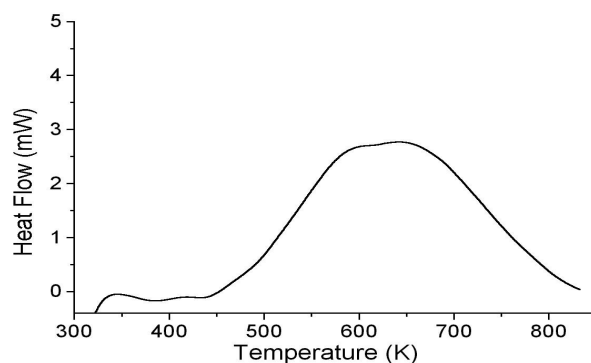


Fig. 1. DSC spectrum for the as prepared $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ nanometric alloy.

20 mCi $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ source was maintained at room temperature. Metallic iron was used for energy calibration and also as a reference for the isomer shift (IS) scale. The fitting of the spectra by hyper-field distribution was carried out with the DISTRI software (Wissel company) using the Brand method correlating isomer shift and hyperfine field for asymmetry calculations [19]. Observation of the morphology of the samples was performed with a Philips XL30 scanning electron microscope.

Results and discussion

DSC

Fig. 1 shows the DSC spectra with a heating rate of 40 K min^{-1} for the as prepared $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ vacuum dried alloy; we observed a very broad exothermic peak beginning at 469 K and ending at 808 K with a maximum at 643 K.

The heat liberated was 107 J/g and the process is irreversible because no heat effect was observed in the cooling cycle.

This broad peak will be associated with the increase in the crystallite sizes (see the XRD analysis) and also with some structural relaxation effects in the material (see Mössbauer analysis).

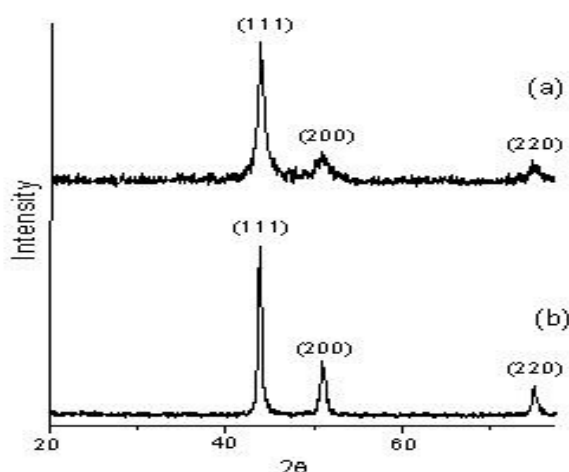


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$: (a) for the as prepared sample; (b) for the 673 K/2h thermally annealed sample.

XRD

Fig. 2 shows the XRD profiles of the $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy for the as prepared sample (Fig. 2(a)) and after a 673 K/2h thermal annealing under an argon atmosphere (Fig. 2(b)). We observed a significant shrinkage of the line widths with the thermal treatment. Both XRD profiles were attributed to the fcc chemically disordered taenite phase, $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($0.10 < x < 0.65$), JCPDS card number 23-0297. Assuming that the peak broadening is due to the small grain size alone, the Scherrer equation [20] permits an estimation of the averaged crystallite diameter size as 10 nm for the as prepared sample and 30 nm for the annealed one. According to the DSC results this grain size increase is an exothermic effect.

Mössbauer spectroscopy

Fig. 3 presents the Mössbauer spectra for the as prepared $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy measured at 295 K (Fig. 3(a)) and at 115 K (Fig. 3(b)), the fitted parameters are given in Table 1. We can observe the presence of three Mössbauer species. The first one is a very large magnetic sextet whose distribution of hyperfine fields is large ($\Gamma = 3.9\text{ T}$ at 295 K) and asymmetric

($\langle B_{hf} \rangle \neq B_{hf}$, see Table 1) as expected for a highly disordered system; at 295 K, its most probable value of hyperfine field (B_{hf}) is 30.5 T, the IS = - 0.02 mm/s and QS = 0.00 mm/s; its B_{hf} rise up to 34.0 T at 115 K indicating a martensitic transformation [21]. All these Mössbauer parameters are characteristics of the fcc ferromagnetic chemically disordered taenite phase [22]. Using the correlation between hyperfine field and nickel concentration for the Fe-Ni system presented in Fig. 2 of reference [12], the stoichiometry of our sample is compatible with the $Fe_{50}Ni_{50}$ attribution.

The central line with IS(295 K) = - 0.13 mm/s and IS(115 K) = - 0.05 mm/s, can be attributed to a fcc iron rich paramagnetic phase [22] that usually coexist with the ferromagnetic fcc around the 50 % at. Fe concentration [23].

The third species in Fig. 3 is a doublet; it will be absent after a thermal treatment of 673 K/2h under a weak reducing (95 % argon plus 5 % hydrogen) atmosphere, see Fig. 3(c). We attribute this doublet to a Fe-Ni oxide by-product formed probably during the filtering and washing procedure of our sample preparation. By lowering the temperature its absorption area, that was 8 % at 295 K, drops to 3.5 % at 115 K (Table 1); at the same time the taenite area increases from 82 % to 86.5 %. We conclude that the doublet oxide is partially transforming into a magnetic sextet that overlaps with the previous taenite sextet. This is typical superparamagnetic behavior due to the fine grain size (less than 50 nm) [24] of the formed oxide.

The taenite sextet in the thermally treated sample (Fig.3(c)) shows a symmetric ($\langle B_{hf} \rangle = B_{hf} = 30.5$ T) and narrower ($\Gamma = 2.2$ T) distribution, see Table 1. The narrowing in the hyperfine interactions field distribution is an indication that the thermal treatment has produced an increase in the local atomic order. The symmetry of the distribution indicate that the local order is now homogeneous. This increase in local order is accompanied by an increase in the crystallite diameter size as showed by XRD. This is in accordance with the grain size increase observed by XRD results and by an exothermic heat flow as reported by our DSC analysis. Nevertheless the sextet in fig. 3 (c) is attributed to a still chemically disordered taenite phase. In fact, the Mössbauer analysis is the most convenient technique to distinguish between the chemically ordered (tetraetaenite) and disordered (taenite) $Fe_{50}Ni_{50}$ alloys [22]; but this will be the subject of future studies in our lab.

The single line paramagnetic phase in Fig.3(c) presents the same IS as in the as prepared sample; its relative absorption area is 10 % before and 6 % after thermal treatment; we believe that this apparent lowering in absorption is in fact due to the increase in the Debye-Waller factor of the annealed taenite sextet.

In conclusion we have produced by chemical reduction in aqueous solution a very similar Mössbauer signature of the Fe-Ni alloys formed by decomposition of the organic metal salts [12].

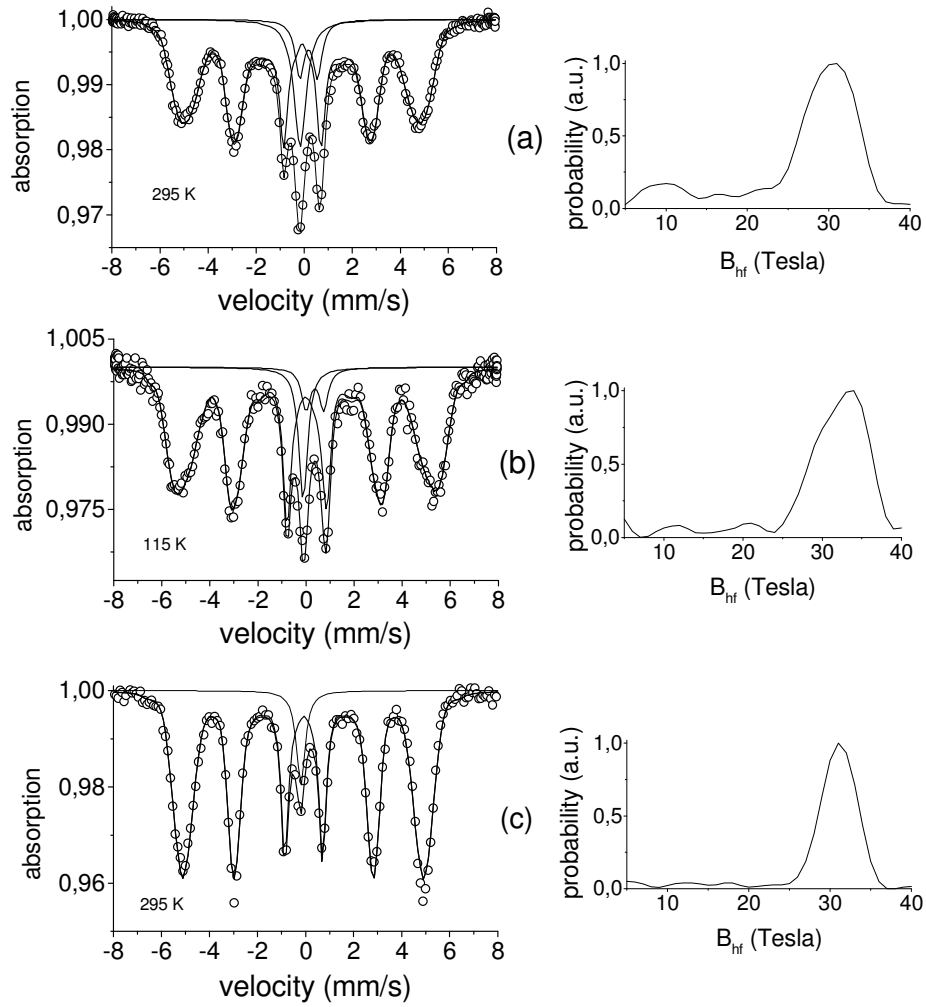


Fig. 3. Mössbauer spectra and hyperfine field distributions for the as prepared sample measured at: (a) 295 K and (b) 115 K; and (c) for the thermally annealed sample measured at 295 K.

Sample	Temp. [K]	Phase	B_{hf} [T]	$\langle B_{hf} \rangle$ [T]	Γ [T]	IS [mm/s]	QS [mm/s]	Area [%]
$Fe_{50}Ni_{50}$ as prepared	295 K	Taenite	30.5	29.5	3.9	-0.02*	0.00	82
		Single line	-	-	-	-0.13	-	10
		Oxide	-	-	-	0.35	0.74	8
$Fe_{50}Ni_{50}$ as prepared	115 K	Taenite	34.0	31.8	3.5	0.09*	0.00	86.5
		Single line	-	-	-	-0.05	-	10
		Oxide	-	-	-	0.43	0.74	3.5
$Fe_{50}Ni_{50}$ 673 K/2h	295 K	Taenite	30.5	30.5	2.2	-0.02*	0.00	94
		Single line	-	-	-	-0.13	-	6

Table 1 – Mössbauer hyperfine parameters for the $Fe_{50}Ni_{50}$ powder alloy; B_{hf} is the most probable value for hyperfine field distribution; $\langle B_{hf} \rangle$ is its medium value and Γ is the half width at half maximum. IS = isomer shift and QS = quadrupole splitting. (*) IS for the hyperfine field distribution.

SEM

SEM micrographs taken with a magnification of 25×10^3 times (supplementary material) shows that most of the particles are spherical; from these micrographs we established the histograms for particle size distribution presented in Fig. 4. A gaussian fit gave a mean particle size of 179 ± 78 nm for the as prepared sample and 178 ± 45 nm for the 673 K/2h thermally treated sample. With the latter, the particle size distribution gets narrower maintaining the medium spherical particle size. In another thermal treatment at higher temperature, 738 K/3h, we observed necklace structures typical of nanocrystalline materials [25].

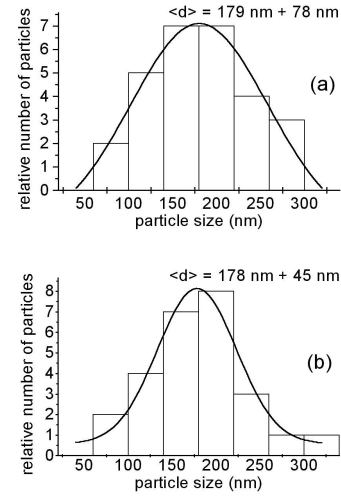


Fig. 4. Histograms of the nanometric $Fe_{50}Ni_{50}$ alloy obtained with: (a) the as prepared sample; (b) the 673 K/ 2 h thermally annealed sample.

References

- [1]- R. Prozorov, Y. Yeshurun, T. Prozorov, A. Gedanken; *Phys. Rev.B*, **59** (10), 6956-6965, 1999.
- [2]- H. Gleiter; *Acta mater.*, **48**, 1-29, 2000.
- [3]- L. B. Hong, B. Fultz; *J. Appl. Phys.*, **79** (8), 3946-3955, 1996.
- [4]- B. Liu, R. Huang, J. Wang, H. M. Widatallah, H. Lu, J. Zang, J. Liu; *J. Appl. Phys.*, **85** (5), 1010-1013, 1999.
- [5]- S. Kumar, K. Roy, K. Maity, T. P. Sinha, D. Banerjee, K. C. Das, R. Bhattacharya; *Phys. Stat. Sol. (a)*, **167**, 175-181, 1998.
- [6]- S. U. Jen, S. P. Shieh, S. S. Liou; *J. Magn. Magn. mat.*, **147**, 49-54, 1995.
- [7]- Yu. V. Baldokhin, V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, G. A. Kochetov, Yu. A. Pustov; *J. Magn. Magn. Mat.*, **203**, 313-315, 1999.
- [8]- V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekhov, Yu. V. Baldokhin; *NanoStructured Materials*, **12**, 139-142, 1999.
- [9]- E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala; *J. Magn. Magn. Mat.*, **208**, 221-230, 2000.
- [10]- Yu. Petrov, E. A. Shafranovsky, Yu. V. Baldokhin, G. A. Kochetov; *J. Appl. Phys.*, **79** (12), 7001-7005, 1999.
- [11]- Y. V. Baldokhin, P. Y. Kolotyркиn, Y. I. Petrov, E. A. Shafranovsky; *Phys. Lett.A*, **189**, 137-139, 1994.
- [12]- H. Franco, H. Rechenberg; *J. Phys. F: met. Phys.*, **15**, 719-725, 1985.
- [13]- F. O. Schumann, R. F. Willis, K. G. Goodman, J. G. Tobin; *Phys. Rev. Lett.*, **79** (25), 5166-5169, 1997.
- [14]- J. W. Freeland, I. L. Grigorov, S. C. Walker; *Phys. Rev.B*, **57** (1), 80-83, 1998.
- [15]- B. Schirmer, M. Wuttig; *Phys. Rev.B*, **60** (18), 945-99, 1999.
- [16]- X. G. Li, A. Chiba, S. Takahashi; *J. Magn. Magn. Mat.*, **170**, 339-345, 1997.
- [17]- D. K. Simpson; *Met. Fin.*, **83** (4), 57-60, 1985.
- [18]- S. S. Djokic; *J. Electrochem. Soc.*, 2358-2363, 1997.
- [19]- R. A. Brand and G. Le Caer; *Nucl. Instrum. Meth. B* 34, 272-284, 1988.
- [20]- H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*. John Wiley & Sons, New York 1974, pg 643.
- [21]- E. Lima Jr., V. Drago; Accepted in *Phys. Stat. Sol.*, 2001.
- [22]- R. B. Scorzelli, J. Danon; *Physica Scripta*, **32**, 143-148, 1985.
- [23]- C. W. Yang, D. B. Williams, J. I. Goldstein; *J. Phase Equil.*, **17** (6), 522-531, 1996.
- [24]- N. N. Greenwood and T. C. Gibb; *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London 1971, chapter 10.
- [25]- A. Djekoun, B. Bouzabata, S. Alleg, J. M. Greneche, A. Otmani; *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **23**, 557-562, 1998.

APÊNDICE B

Solid State Communication, 125 (2003), p. 265-270

Nanostructured Fe₅₀Ni₅₀ Alloy Formed by Chemical Reduction

E. Lima Jr., V. Drago*, R. Bolsoni

Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianopolis 88040-900, Brazil

P. F. P. Fichtner

Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 94501-970, Brazil

(*) Corresponding author: fax:51.48.3319068; e-mail vdrago@fisica.ufsc.br

Abstract. A high purity Fe₅₀Ni₅₀ nanometric alloy was synthesized by ultra rapid autocatalytic chemical reduction of the corresponding transition metal ions in an aqueous solution. The ratio of metal concentration in solution is preserved in the precipitated powder alloy and no metal segregation has been detected. The alloy was characterized as a nanostructured chemically disordered taenite phase by x-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectroscopy (MS) analysis. Transmission Electron Microscopy (TEM) showed that the as prepared sample alloy was formed by spherical particles with 96 nm mean diameter size. The particles are composed by crystallites (of ~15 nm size) and a predominant disordered interfacial region. A thermal treatment of 673 K/2 h produce a structural relaxation with a significant shrinkage in the XRD and Mössbauer lines with a exothermic flow in the DSC signal and an increase in the crystallite size to 30 nm.

Keywords: nanostructured materials, nanocrystalline powder, ultrafine powder, Ni alloys, autocatalytic chemical reduction.

1. Introduction

Nanostructured materials (NCM) are microstructurally heterogeneous materials formed by two distinct phases; the first one consists of blocks of crystallites with dimensions in the order of a few nanometers where there is a tendency to preserve the structure of the bulk material; the second one is formed by the region between adjacent blocks called the interfacial region or boundary region; this is a metastable region with a high concentration of defect centers [1,2]. Due to the nanometric size of crystallites the interfacial atomic fraction is very high in NCM. It is this inherently heterogeneous structure on a nanometer scale that is crucial for many of their properties and for this reason different sample preparation methods can result in different physical properties of the formed material [3,4].

The Fe-Ni alloys are used industrially for having high saturation magnetization, low coercivity and good anticorrosion properties. This system also presents a rich phenomenology such as the Invar [5] and Permalloy [6] properties. In order to extend even more such properties, the production of nanometric Fe-Ni alloys have been performed by

distinct methods as, e.g., mechanical alloying [7-10], thermal evaporation [11], decomposition of the organic metal salts [12], electrodeposition [13-15] and metal-plasma reaction [16] among others.

In this work we report on a new method for the synthesis of high purity $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ nanocrystalline particles by ultra rapid autocatalytic chemical reduction of the corresponding transition metal ions in aqueous solution. The precipitated nanometric powder formed by this ultra rapid process maintain the same stoichiometry of the metal ions in the original solution. The nanocrystalline system was characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (XRD), Mössbauer Spectroscopy (MS) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

2. Experimental procedure

The chemical solution for the autocatalytic reduction was chosen to be as simple as possible. We have discarded the most commonly used reduction agents such as borohydride or sodium hypophosphite to avoid the contamination of the alloy by boron or phosphorus [17,18]. Instead, hydrazine was used because it can acts as a powerful metal reductant where nitrogen and hydrogen gases are the only by-products of the reaction, an important consideration when impurities are to be minimized.

The reaction was carried out under alkaline conditions because in this way hydrazine works as a much better reducing agent as compared to acid conditions. The chemical solution consisted of 1.631 g (or 8.2 mM) of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ plus 1.948 g (or 8.2 mM) of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolved in 5 ml of distilled and de-ionized water. In addition, a second solution composed of 2.5 ml (or 52 mM) hydrazine hydrate ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) plus 7 ml of 20% NaOH was added. The initial pH of bath was 13.0 and the temperature was maintained at 353 K in a thermal bath. Immediately a very rapid expansion (by a factor of ten in volume) with an extremely high gas evolution and precipitation of fine black particles occurred. In a few seconds the gas evolution dropped and after one minute the reaction appeared to have been completed and the final pH of bath was 11.5. We are calling this process catastrophic precipitation.

The black powder product was collected in a filter paper and washed with distilled water until neutral pH. Then it was rinsed with pure acetone to remove water and finally dried for two days in vacuum. Chemical tests in the filtrated liquid have detected the absence of metal ions. Atomic absorption and microprobe analysis of the powder indicated a $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ stoichiometry with impurity levels less than 0.2 % showing that the metal concentration ratio of the solution was preserved in the precipitated powder. No iron or nickel segregation was observed by energy dispersive microprobe analysis.

The DSC measurements were made in a Shimadzu – 50 calorimeter in a fluxing nitrogen atmosphere. The XRD diffraction was performed in a Philips X'PERT diffractometer in the Θ - 2Θ geometry using a $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 1}$ Cu monochromatic radiation. The obtained XRD profiles were analyzed with the Philips PC-Identify software. The Mössbauer spectra were obtained at 295 K and 115 K using a Wissel instrument in the constant acceleration mode with transmission geometry where the Du Pont 20 mCi $^{57}\text{Co:Rh}$ source was maintained at room temperature. Metallic iron was used for energy calibration and also as a reference for the isomer shift (IS) scale. The fitting of the spectra by hyperfine field distribution was carried out with the DISTRI software (Wissel company) using the Brand method correlating isomer shift and hyperfine field for asymmetry calculations [19]. TEM images were performed with a JEM–2010 microscope operating at 200 kV. The TEM specimens were prepared by mixing the powder with a epoxy resin

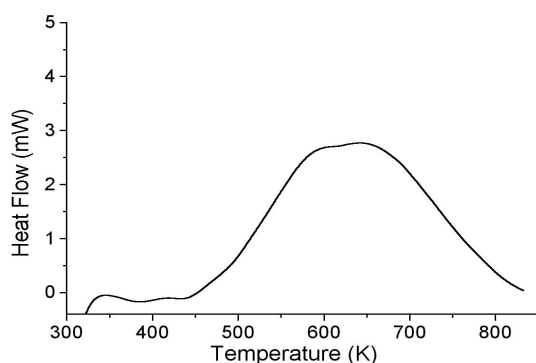


Fig. 1 DSC spectrum for the as prepared $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ nanometric alloy.

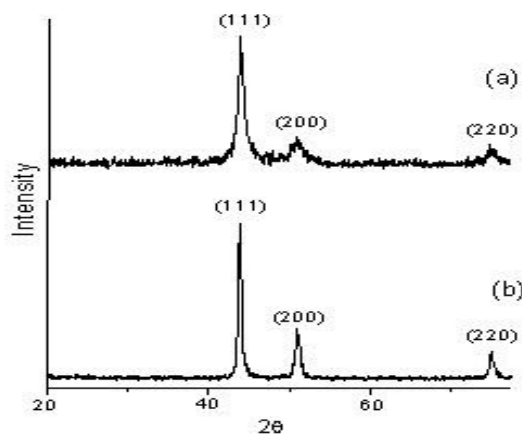


Fig. 2 XRD patterns of $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$: (a) for the as prepared sample; (b) for the 673 K/2 h thermally annealed.

which was fixed between to pieces of Si wafers and thinned by ion milling [20].

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the DSC curve with a heating rate of 40 K min^{-1} for the as prepared $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ vacuum dried alloy. The curve presents a very broad exothermic peak beginning at 469 K and ending at 808 K with a maximum at 643 K. The heat liberated was 107 J/g and the process is irreversible because no heat effect was observed in the cooling cycle. This broad peak can be associated with the increase in the crystallite sizes (see the XRD analysis) and a percolation process between particles (see the TEM analysis) and also with some structural relaxation effects in the material (see Mössbauer analysis).

Fig. 2 shows the XRD profiles of the $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy for the as prepared sample (Fig. 2(a)) and after a 673 K/2 h thermal annealing under an argon atmosphere (Fig. 2(b)). We observed a significant shrinkage of the line widths with the thermal treatment. Both XRD profiles were attributed to the fcc chemically disordered taenite phase, $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($0.10 < x < 0.65$), JCPDS card number 23-0297. Assuming that the peak broadening is due to the small grain size alone, the Scherrer equation [21] permits an estimation of the averaged crystallite diameter size as 15 nm for the as prepared sample and 30 nm for the annealed one.

Fig. 3 presents the Mössbauer spectra for the as prepared Fe₅₀Ni₅₀ alloy measured at 295 K (Fig. 3(a)) and at 115 K (Fig. 3(b)), the fitted parameters are given in Table 1. The presence of three Mössbauer species can be observed. The first one is a very large magnetic sextet whose distribution of hyperfine fields is large ($\Gamma = 3.9$ T at 295 K) and asymmetric ($\langle B_{hf} \rangle \neq B_{hf}$, see Table 1) as expected for a highly chemical and structural disordered system. At 295 K, its most probable value of hyperfine field (B_{hf}) is 30.5 T, the mean isomeric shift $\langle IS \rangle = -0.02$ mm/s and $QS = 0.00$ mm/s. Its B_{hf} rise up to 34.0 T at 115 K indicating a martensitic transformation [22]. All these Mössbauer parameters are characteristics of the fcc ferromagnetic chemically disordered taenite phase [23]. Using the correlation between hyperfine field and nickel concentration for the Fe-Ni system presented in Fig. 2 of reference [12], the stoichiometry of our sample is compatible with the Fe₅₀Ni₅₀ attribution.

The single line with $IS(295\text{ K}) = -0.13$ mm/s and $IS(115\text{ K}) = -0.05$ mm/s, can be attributed to a fcc iron rich paramagnetic phase [23] that usually coexist with the ferromagnetic fcc around the 50 % at. Fe concentration [24].

The third species in Fig. 3 is a doublet; it will be absent after a thermal treatment of 673 K/2 h under a weak reducing (95 % argon plus 5 % hydrogen) atmosphere (Fig. 3(c)). We attribute this doublet to a Fe-Ni oxide by-product formed probably during the filtering and washing procedure of our sample preparation. By lowering the temperature, its absorption area initially of 8 % at 295 K decreased to 3.5 % at 115 K (Table 1). At the same time the taenite area increases from 82 % to 86.5 %. This behavior indicates that the doublet oxide is partially transforming into a magnetic sextet that overlaps with the previous taenite sextet. This is typical superparamagnetic behavior due to the fine grain size (less than 50 nm) [25] of the formed oxide.

The taenite sextet in the thermally treated sample (Fig. 3(c)) shows a symmetric ($\langle B_{hf} \rangle = B_{hf} = 30.5$ T) and narrower ($\Gamma = 2.2$ T) distribution (see Table 1), reflecting a structurally more ordered phase. Such increase in the local atomic order is in agreement with the exothermic heat flow observed in the DSC analysis and with the increase in the grain size detected by XRD. Nevertheless this sextet still corresponds to a taenite Fe₅₀Ni₅₀ disordered phase. In fact, the ordered (tetraetaenite) and the disordered (taenite) Fe₅₀Ni₅₀ alloys can be conveniently distinguished by Mössbauer spectroscopy as reported in references [22] and [23].

The single line paramagnetic phase in Fig. 3(c) presents the same IS as in the as prepared sample. Its relative absorption area is 10 % before and 6 % after thermal treatment; we believe that this apparent lowering in absorption is in fact due to the increase in the Debye-Waller factor of the annealed taenite sextet.

In conclusion we have produced by chemical reduction in aqueous solution a very similar Mössbauer signature of the Fe-Ni alloys formed by decomposition of the organic metal salts [12].

Table 1 – Mössbauer hyperfine parameters for the $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ powder alloy; B_{hf} is the most probable value for hyperfine field distribution; $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ is its medium value and Γ is the half width at half maximum of the distribution; QS = quadrupole splitting and IS is the isomer shift; (*) correspond to the mean value of IS obtained in the distribution.

Sample	Temp. [K]	Phase	B_{hf} [T]	$\langle B_{\text{hf}} \rangle$ [T]	Γ [T]	IS [mm/s]	QS [mm/s]	Area [%]
$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ as prepared	295 K	Taenite	30.5	29.5	3.9	-0.02*	0.00	82
		Single line	-	-	-	-0.13	-	10
		Oxide	-	-	-	0.35	0.74	8
$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ as prepared	115 K	Taenite	34.0	31.8	3.5	0.09*	0.00	86.5
		Single line	-	-	-	-0.05	-	10
		Oxide	-	-	-	0.43	0.74	3.5
$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ 673 K/2h	295 K	Taenite	30.5	30.5	2.2	-0.02*	0.00	94
		Single line	-	-	-	-0.13	-	6

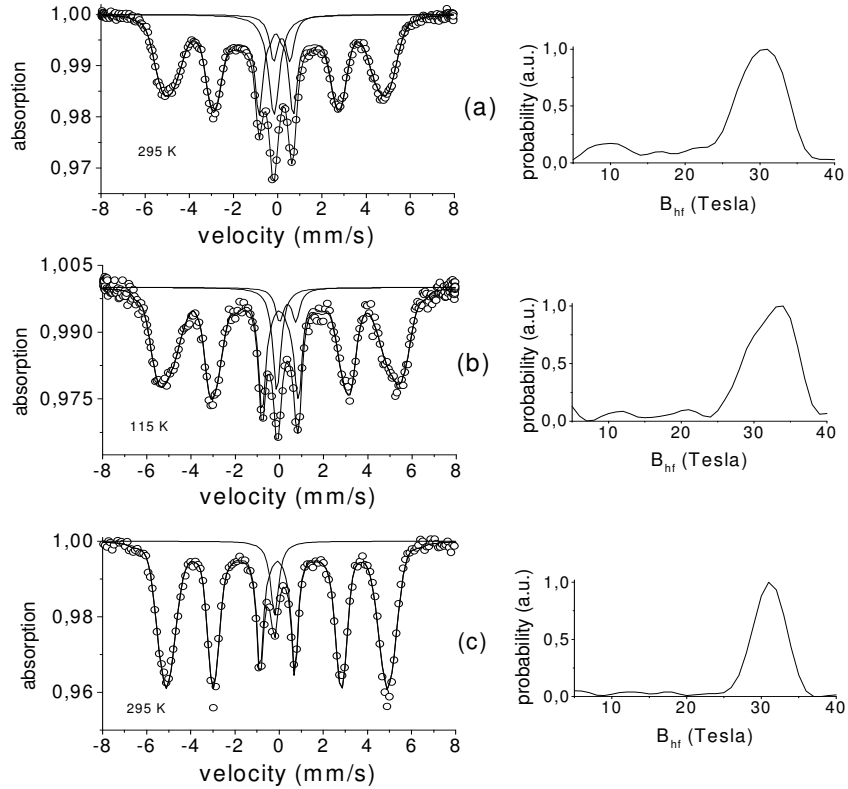


Fig. 3. Mössbauer spectra and hyperfine field distributions for the as prepared sample measured at: (a) 295 K and (b) 115 K; and (c) for the thermally annealed 673 K/2 h sample measured at 295 K.

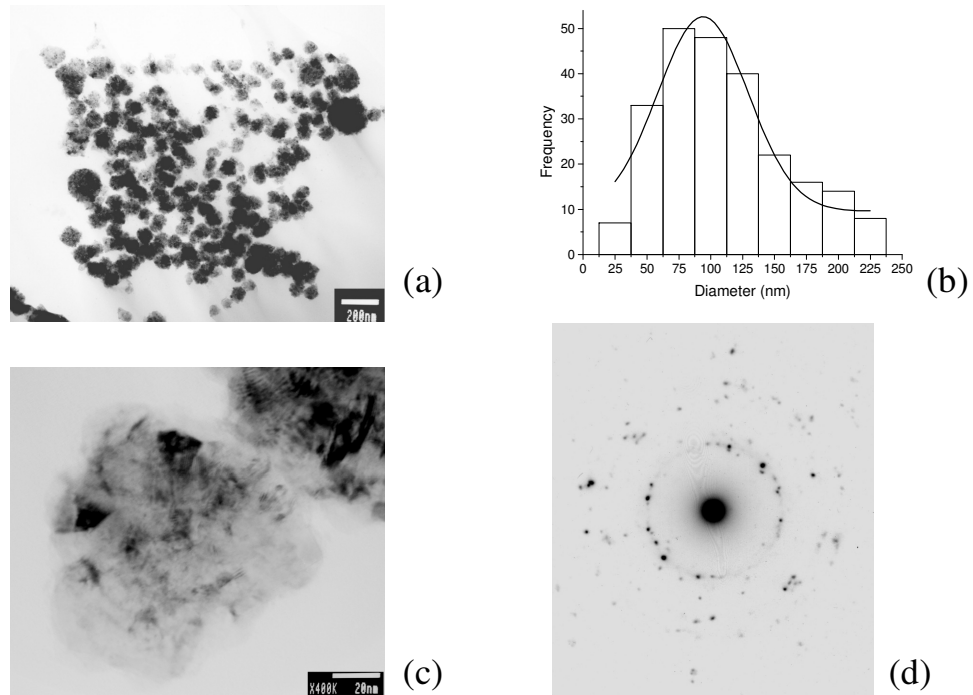


Fig. 4 (a) TEM image from as prepared sample (BF, in focus); (b) histogram of the corresponding particle size distribution; (c) TEM image of a single particle from the as prepared sample; and (d) electron diffraction pattern from the particle shown in (Fig. 4 (c)).

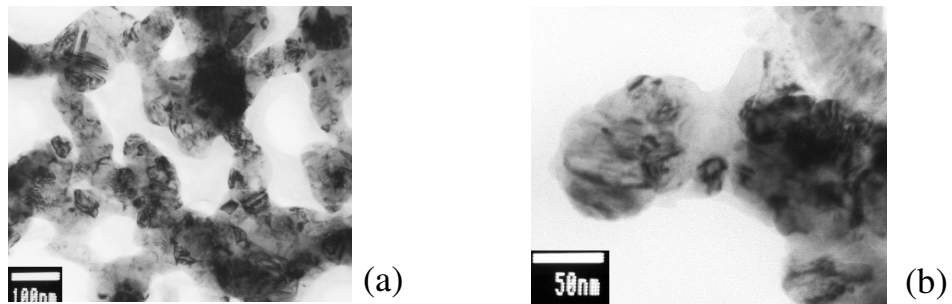


Fig. 5 TEM micrographs from thermally treated sample taken with (a) low magnification and (b) high magnification.

The morphology of the as-prepared sample can be characterized by spherical particles with a diameter size distribution from 25 nm to 225 nm. This is illustrated in the TEM micrograph shown Fig. 4(a). From such micrographs we established the histogram presented in Fig. 4(b). The mean diameter of the particle size distribution of 96 nm was obtained by fitting gaussian curve. Figure 4(c) shows the image of an individual particle illustrating that, in fact the particles are nanostructured and composed by several nanocrystallites (diameters from 10 nm to 20 nm). The presence of nanocrystallites in these particles is best evidenced considering that the selected area diffraction pattern (Fig. 4(d)) shows a ring-like pattern due to the distinct orientations of the crystallites. We observe a tendency of the particles to

stay very close presumably due to magnetic interactions, but without any percolation between them.

The TEM and the electron diffraction results confirm the nanostructured nature of as-prepared sample in accordance with both broads XRD peaks and hyperfine field distribution. In addition, the crystallite size obtained with Scherrer's equation are also in good agreement with that observed sizes from the TEM micrographs.

For the 675 K/2 h thermally treated sample, the TEM micrographs, Figs. 5(a) and (b), show that the particles have percolated forming a necklace structure [26] and an increase in crystallite size from 10 nm in the as-prepared sample to ~50 nm in the thermally treated one. This evolution occurs concomitantly with the reduction in the volume fraction of the interfacial region, in agreement with the Mössbauer, DSC and XRD data. It is apparent that the percolation process takes place in the interfacial region of neighboring particles, possible because of the low crystallinity and enhanced atomic diffusivity of this region.

4. Conclusions

We have produced a Fe₅₀Ni₅₀ nanostructured alloy reducing the corresponding metal ions by hydrazine hydrate in alkaline aqueous solution. The black, 99.8% pure, precipitated powder maintain the same stoichiometry of the metal ions in the solution and no metal segregation was observed.

The alloy is composed of spherical particles with 96 nm mean size diameter. Each of these particles consist of a few nanocrystallites and a predominant interfacial region. The estimated crystallite size in the as-prepared sample was 15 nm by XRD and varied from 10 to 20 nm by the TEM analysis. By annealing we promoted the percolation of the spherical particles in a necklace structure with the concomitant increase of the crystallites size at the expenses of the interfacial region.

Acknowledges

This work was supported by grants from CAPES and CNPq. The authors also thanks Centro de Microscopia Eletrônica (CME) – UFRGS for its technical support in this project.

References

- [1]- Prozorov R., Yeshurun Y., Prozorov T., Gedanken A. Phys. Rev.B, 1999; 59:6956.
- [2]- Gleiter H. Acta Mater., 2000; 48:1.
- [3]- Hong L. B., Fultz B. J. Appl. Phys., 1996; 79:3946.
- [4]- Liu B., Huang R., Wang J., Widatallah H. M., Lu H., Zang J., Liu J. J. Appl. Phys., 1999; 85:1010.
- [5]- Kumar S., Roy K., Maity K., Sinha T. P., Banerjee D., Das K. C., Bhattacharya R. Phys. Stat. Sol. (a), 1998; 167:175.
- [6]- Jen S. U., Shieh S. P., Liou S. S. J. Magn. Magn. Mat., 1995; 147: 49.
- [7]- Baldokhin Yu. V., Tcherdyntsev V. V., Kaloshkin S. D., Kochetov G. A., Pustov Yu. A. J. Magn. Magn. Mat., 1999; 203:313.

- [8]- Tcherdyntsev V. V., Kaloshkin S. D., Tomilin I. A., Shelekhov E. V., Baldokhin Yu. V. Nanostruct. Mater., 1999; 12:139.
- [9]- Jartych E., Zurawicz J. K., Oleszak D., Pekala M. J. Magn. Magn. Mat., 2000; 208: 221.
- [10]- Petrov Yu., Shafranovsky E. A., Baldokhin Yu. V., Kochetov G. A. J. Appl. Phys., 1999; 79: 7001.
- [11]- Baldokhin Y. V., Kolotyrkin P. Y., Petrov Y. I., Shafranovsky E. A. Phys. Lett.A, 1994; 189:137.
- [12]- Franco H., Rechenberg H. J. Phys. F: Met. Phys., 1985; 15:719.
- [13]- Schumann F. O., Willis R. F., Goodman K. G., Tobin J. G. Phys. Rev. Lett., 1997; 79: 5166.
- [14]- Freeland J. W., Grigorov I. L., Walker S. C. Phys. Rev. B, 1998; 57: 80.
- [15]- Schirmer B., Wuttig M. Phys. Rev. B, 1999; 60: 945.
- [16]- Li X. G., Chiba A., Takahashi S. J. Magn. Magn. Mat., 1997; 170:339.
- [17]- Simpson D. K. Met. Fin. , 1985; 83:57.
- [18]- Djokic S. S. J. Electrochem. Soc., 1997; 2358.
- [19]- Brand R. A., Caer G. Le. Nucl. Instrum. Meth. B, 1988; 34:272.
- [20]- Williams D. B., Carter C. B. Transmission Electron Microscope, VOL. I, Plenum Press, New York, 1996. chapter 10.
- [21]- Klug H. P., Alexander L. E. X-ray Diffraction Procedures, John Wiley & Sons, New York 1974. p. 643.
- [22]- Lima Jr. E., Drago V. Phys. Stat. Sol. (A), 2001; 187:119.
- [23]- Scorzelli R. B., Danon J. Physica Scripta, 1985; 32:143.
- [24]- Yang C. W., Williams D. B., Goldstein J. I. J. Phase Equil., 1996; 17:522.
- [25]- Greenwood N. N. and Gibb T. C. Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd, London 1971. chapter 10.
- [26]- Djekoun A., Bouzabata B., Alleg S., Greneche J. M., Otmani A. Ann. Chim. Sci. Mat., 1998; 23:557.